

**TEKNILLINEN KORKEAKOULU**

Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto

Puunjalostustekniikan laitos

Terhi Bergman

**KATIONISEN TÄRKKELYKSEN JA ANIONISEN PINTA-AKTIIVISEN  
AINEEN MUODOSTAMAN BIOHAJOAVAN GEELIN SOVELTUVUUS  
HYDROFOBISEKSI PAPERIN PÄÄLLYSTEKSI**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin  
tutkintoa varten Espoossa 31.5.1995.

Työn valvoja

Prof. Per Stenius

Työn ohjaaja

FK Antti Hamunen

Tekijä, työn nimi

Terhi Bergman

Kationisen tärkkelyksen ja anionisen pinta-aktiivisen aineen muodostaman biohajoavan geelin soveltuvuus hydrofobiseksi paperin päällysteeksi

Päivämäärä: 31.5.1995

Sivumäärä: 103

Osasto, laitos, professuuri

Prosessi- ja materiaaliteknikan osasto,

puunjalostustekniikan laitos, puunjalostuksen fysikaalisen kemian professuuri

Työn valvoja

Prof. Per Stenius

Työn ohjaaja

FK Antti Hamunen

Tämän diplomityön kirjallisuusosan tavoitteena oli selvittää biohajoavien muovien nykytila ja kehitysnäkymät sekä kuvata polymeerin ja pinta-aktiivisen aineen välisiä vuorovaikutuksia, siihen vaikuttavia tekijöitä ja mahdollisia sovellutuksia. Kokeellisessa osassa pyrittiin valmistamaan kationisesta tärkkelyksestä ja anionisesta pinta-aktiivisesta aineesta mahdollisimman hydrofobinen paperin päällyste.

Tärkkelys ja pinta-aktiivinen aine muodostivat sekoittuessaan geelin, joka levitettiin pohjapapereiden pintaan sauvapäällystyksellä. Geeleistä mitattiin reologiset ominaisuudet ja päällystetyistä papereista kontaktikulmat ja vesihöyryn läpäisevyys. Työn runko koostui esikokeista ja kolmesta varsinaisesta koesuunnitelmasta, jotka tehtiin Taguchi-menetelmän avulla. Koesuunnitelmien tulokset analysoitiin Taguchin mallin mukaan keskiarvo- ja S/N-vastetaulukkoita apuna käyttäen. Alustavassa koesuunnitelmassa tavoitteena oli tutkia tarkemmin esikokeissa havaittuja tekijöiden vaikutuksia. Natriumerusaattikokeiden muuttujiksi valittiin tärkkelys/NaEr -geelien viskositeettia mahdollisesti alentavat tekijät. Natriumabietaattikokeilla tutkittiin geelien hydrofobisuutta, kun pinta-aktiivisena aineena käytettiin hartsi- ja rasvahappojohdannaisen sekoitusta.

Geelit olivat luonteeltaan leikkausohenevia ja tiksotrooppisia. Geelien viskositeetit nousivat korkeiksi, mikä vaikeutti geelien levittämistä ja tarttuvuutta pohjapapereiden pintaan. Korkea tärkkelyksen tyyppipitoisuus ja pinta-aktiivisen aineen pitkä hiiliketju kasvattivat geelien viskositeettia, mutta lämpötilalla, liuottimella, suolapitoisuudella ja mekaanisella rasituksella oli mahdollista alentaa geelien viskositeettia tietyissä rajoissa.

Alustavien Taguchi -kokeiden parhaat tulokset saavutettiin käytettäessä pinta-aktiivisena aineena natriumerusaattia. Kokeissa tärkkelyksen tyyppipitoisuudella ja geelin varauksella oli voimakas ja pinta-aktiivisella aineella heikko vaikutus geelipäällysteen ominaisuuksiin. Natriumerusaatti-Taguchi -kokeissa geelipäällysteisten papereiden pinta muodostui selvästi hydrofobiseksi, mutta vesihöyryn läpäisevyydet nousivat korkeiksi geelien pohjapapereihin tarttumattomuuden takia. Natriumabietaattigeelit levittyivät tasaisesti, jolloin päällystekerroksista muodostui yhtenäiset ja tiiviit. Tuloksissa päästiin samalle tasolle tämänhetkisten, kaupallisten biohajoavien kalvojen kanssa.  $H_2O$ -kontaktikulmaksi mitattiin  $107^\circ$ , pintaenergiaksi  $26,5 \text{ mJ/m}^2$  ja vesihöyryn läpäisevyydeksi  $35 \text{ g/m}^2\text{d}$ . Parhaat ominaisuudet saavutettiin tärkkelyksen tyyppipitoisuudella 3,66 %, natriumabietaatin ja natriumerusaatin moolisuhteella 2:1,  $50^\circ\text{C}$  geelinvalmistuslämpötilalla ja 0,02 M suolapitoisuudella.



## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty TEKESin Biopolymeerit-projektin puitteissa Teknillisen korkeakoulun puunjalostuksen kemian laboratoriossa. Työn rahoittajina toimivat Raisio Chemicals OY ja Wisaforest OY.

Työn valvojana on toiminut professori Per Stenius, jota haluan kiittää saamastani opastuksesta. Työn ohjaaja Antti Hamunen ansaitsee kiitoksen kaikista neuvoista ja vaivannäöstä työni aikana. Kari Nurmea Raisio Chemicals OY:stä, Rune Skåtaria Wisapak OY:stä ja Juha Mertaa TKK:sta kiitän mielenkiinnosta työtäni kohtaan ja monista saamistani neuvoista. Lisäksi haluan kiittää yhteisesti koko puunjalostuksen kemian laboratorion henkilökuntaa ja erityisesti Esa Pirttistä, joka vastasi geelien reologisista mittauksista.

Lopuksi haluan kiittää kaikkia henkilöitä yhteisesti ja nimeltä mainitsematta, jotka ovat kannustaneet minua koko opiskeluaikani.

Espoossa 31.5.1995



Terhi Bergman

## TIIVISTELMÄ

## SISÄLLYSLUETTELO

## KIRJALLISUUSOSA

	Sivu
1 JOHDANTO	1
2 BIOPOLYMEERIT	2
2.1 Perusteita biohajoavien materiaalien käytölle	2
2.1.1 Lainsäädäntö	2
2.1.2 Standardisointi	4
2.2 Biohajoavien materiaalien käyttömahdollisuudet	5
2.3 Tämänhetkiset kaupalliset biopolymeerit	6
2.3.1 Tärkkelyspohjaiset muovit	6
2.3.2 Selluloosajohdannaiset	7
2.3.3 Polyesterit	8
3 TÄRKKELYS	8
3.1 Tärkkelyksen fysikaaliset ominaisuudet	9
3.1.1 Liukeneminen eli gelatinoitumistapahtuma	9
3.1.2 Retrogradaatio	10
3.2 Modifioidut tärkkelykset	10
3.2.1 Kationinen tärkkelys	11
3.2.2 Amfoteerinen tärkkelys	13
4 PINTA-AKTIIVISET AINEET	14
4.1 Pinta-aktiivisten aineiden adsorptio	15
4.1.1 Pinta-aktiivisten aineiden adsorptioon vaikuttavia tekijöitä	16



4.2	Misellien muodostus	17
4.2.1	Rasva- ja hartsihappojen suolojen muodostamat sekamisellit	18
4.3	Kriittiseen misellien muodostuskonsentraatioon (CMC) vaikuttavia tekijöitä	21
4.3.1	Hydrofobinen ryhmä	21
4.3.2	Hydrofiilinen ryhmä	22
4.3.3	Erilaiset aineet	22
4.3.4	Lämpötila	23
5	POLYMEERIN JA PINTA-AKTIIVISEN AINEEN VÄLISET VUOROVAIKUTUKSET	24
5.1	Vuorovaikutuksen aiheuttavat tekijät	25
5.2	Nonioninen polymeeri/ioninen pinta-aktiivinen aine -systeemi	26
5.3	Polyelektrolyytti/vastakkaisesti varautunut pinta-aktiivinen aine -systeemi	27
5.4	Uudelleenliukeneminen	28
5.5	Faasidiagrammit	29
5.6	Polyelektrolyytin ja vastakkaisesti varautuneen pinta-aktiivisen aineen vuorovaikutukseen vaikuttavat tekijät	32
5.6.1	Pinta-aktiiviset aineet	32
5.6.2	Polymeerit	33
5.6.3	Elektrolyyttipitoisuus	35
6	GEELINMUODOSTUS	36
6.1	Geelien reologia	36
6.1.1	Reologian mittaus	38
6.2	Geelien karakterisointimenetelmiä	39
7	KIRJALLISUUSOSAN YHTEENVETO	40

## KOKEELLINEN OSA

8 JOHDANTO	43
9 KÄYTETYT MATERIAALIT JA MENETELMÄT	44
9.1 Käytetyt materiaalit	44
9.2 Mittausmenetelmät	46
9.2.1 Geelien reologia	46
9.2.2 Päällystettyjen papereiden tarkastelu	48
10 KOESUUNNITELMAT	53
10.1 Esikokeet	53
10.2 Taguchi-menetelmä	54
10.2.1 Yleistä	54
10.2.2 Alustavat Taguchi -kokeet	56
10.2.3 Natriumerusaatti-Taguchi -kokeet	57
10.2.4 Natriumabietaatti-Taguchi -kokeet	58
11 TULOKSET	59
11.1 Geelien reologia	59
11.1.1 Geelien visuaalinen tarkastelu; levittyvyys ja päällistäminen	59
11.1.2 Geelien viskoottiset ominaisuudet	61
11.1.3 Geelien dynaamiset ominaisuudet	65
11.2 Esikokeet	67
11.2.1 Vesihöyryn läpäisevyys	67
11.2.2 H <sub>2</sub> O-kontaktikulma ja pintaenergia	70
11.2.3 Esikokeiden yhteenveto	74
11.3 Automaattisella Endupap-päällystyslaitteella suoritettut kokeet	75
11.4 Alustavat Taguchi -kokeet	77



11.4.1 Mittaustulokset	77
11.4.2 Tulosten analysointi Taguchi-menetelmällä	79
11.4.3 Optimikoe	81
11.5 Natriumerusaatti-Taguchi -kokeet	81
11.5.1 Mittaustulokset	81
11.5.2 Tulosten analysointi Taguchi-menetelmällä	83
11.5.3 Optimikoe	85
11.6 Natriumabietaatti-Taguchi -kokeet	85
11.6.1 Mittaustulokset	85
11.6.2 Tulosten analysointi Taguchi-menetelmällä	87
11.6.3 Optimikoe	89
 12 TULOSTEN LUOTETTAVUUS JA VIRHELÄHTEET	 90
 13 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET JA LOPPUPÄÄTELMÄT	 90
13.1 Jatkotutkimusehdotukset	90
13.2 Loppupäätelmät	91

## LÄHDELUETTELO

## LIITTEET

## KIRJALLISUUSOSA

### 1 JOHDANTO

Jätteiden määrä on lisääntynyt yhteiskuntamme kehittymisen myötä (1). Muovit ja muovipäälystetyt materiaalit on formuloitu vahvoiksi, kestäviksi ja luonnossa hajoamattomiksi, jolloin niistä on muodostunut haitta jätteiden käsittelyssä. Näin on syntynyt tarve korvata osa synteettisistä petrokemikaalipohjaisista pakkaus- ja rakennemateriaaleista uusiutuvilla ja luonnon kiertokulussa häviävillä, ns. biohajoavilla luonnon polymeerimodifikaateilla (2,3).

Tällä hetkellä biohajoavia, mekaanisesti lujia ja tietynaikaa vedenkestäviä materiaaleja käytetään mm. satoa lisäävinä apukeinoina erilaisissa maatalousmuoveissa sekä pakkausmateriaaleissa, kuten lannoitesäkeissä, erilaisissa talouspakkauksissa jne (2). Kaupallisia biopolymeerejä on Euroopassa tällä hetkellä noin 20-30 kpl, mutta tilanne on nopeassa muutosvaiheessa ja valmistajien lukumäärä näyttää jatkuvasti lisääntyvän (4). Tästä johtuen on miltei mahdotonta esittää luotettavia arvoja, siitä missä määrin biopolymeerit tulevat korvaamaan muita materiaaleja ja millaisella aikataululla muutokset tapahtuvat.

Biohajoavat tärkkelyspohjaiset materiaalit ovat todellinen ja laajaan käyttöön sopiva ratkaisu pakkausmateriaalijätteiden vähentämisessä (3,5,6). Halpana luonnonmateriaalina ja elintarvikekomponenttina tärkkelys on sopiva raaka-aine jopa elintarvikkeiden pakkausmateriaaleihin (2,5). Kehitystyötä tarvitaan kuitenkin huomattavassa määrin, koska on ratkaistava useita ongelmia, kuten materiaalien vedenkesto, elintarvikekelpoisuus ja migraatio. Hyvien mekaanisten ominaisuuksien yhdistäminen riittäviin stabiilisuus- ja toisaalta hajoavuusominaisuuksiin on haasteellinen tehtävä.

Tämän diplomityön kirjallisuusosan tavoite on kaksijakoinen; ensimmäiseksi pyritään selvittämään biohajoavien muovien nykytila ja kehitysnäkymät. Toisena päämääränä on kuvata polymeerin ja pinta-aktiivisen aineen välisiä vuorovaikutuksia, siihen vaikuttavia



tekijöitä ja mahdollisia sovellutuksia. Kokeellisessa osassa tavoitteena on tutkia kationisen tärkkelyksen ja anionisen pinta-aktiivisen aineen muodostaman biohajoavan geelin mahdollisuuksia hydrofobiseksi paperin päällysteeksi.

## **2 BIOPOLYMEERIT**

Biopolymeereillä tarkoitetaan luonnossa hajoavia joko luontoperäisiä tai synteettisiä polymeerejä (1,2,4,7). Biohajoaminen voi tapahtua mikrobien avulla ja/tai entsymaattisten reaktioiden kautta ja se voi olla aerobista tai anaerobista. Biohajoamista voi tapahtua kaikenlaisissa ympäristöissä ja se voi johtaa täydelliseen hajoamiseen. Eräs syy kasvaneeseen kiinnostukseen biohajoavia materiaaleja kohtaan on tarve vähentää luonnon, maan ja meren roskaantumista. Kotitalouksissa muodostuvan jätteen käsittelyä pitäisi helpottaa ja kaatopaikalle joutuvan jätteen määrää vähentää. Muovit ja muut hiilipohjaiset jätevirtoihin joutuvat materiaalit tulisi suunnitella niin, että niistä tulee osa hiilen kiertokulkua (1). Tulevaisuudessa tulisikin kehittää ja valmistaa vahvoja, kevyitä ja käyttökelpoisia muoveja, jotka hajoavat ympäristön vaikutuksesta osaksi ekosysteemiä.

### **2.1 Perusteita biohajoavien materiaalien käytölle**

#### *2.1.1 Lainsäädäntö*

Luultavasti tärkein biopolymeerien kysyntään vaikuttava tekijä Euroopassa tulee olemaan pakkauksia ja pakkausjätteitä sekä orgaanisen jätteen käsittelyä koskeva lainsäädäntö (4). Tulevat lait siirtävät yhä enemmän vastuuta pakkausjätteiden käsittelystä yksityiselle sektorille, pääasiassa tuotteiden ja pakkauksien valmistajille. Säädöksen mukaan tuotteiden ja pakkauksien talteenotosta ja materiaalien kierrätyksestä aiheutuvat kulut vaikuttavat merkittävästi tuotteiden hinnanmuodostukseen. Tästä syystä monet valmistajat saattavat siirtyä kompostoitavissa oleviin biopolymeereihin.

Joulukuussa 1994 hyväksytyn Euroopan Unionin pakkausdirektiivin mukaan pakkausjätteistä on hyödynnettävä vuosituhaten vaihteen jälkeen 50-65 % (8). Tämän ohessa 25-45 % kaikista pakkausjätteistä on kierrätettävä. Lisäksi kustakin materiaalilajista täytyy kierrättää vähintään 15 %. Kierrätykseksi direktiivin mukaan katsotaan jättemateriaalin keräys sen alkuperäistä tai jotakin muuta käyttötarkoitusta varten. Vuoden 1994 alusta voimaan tullut jätelaki asettaa jätteiden kierrätyksen etusijalle jätteiden energiakäyttöön verrattuna. Ensisijaisesti on siis hyödynnettävä jätteen sisältämä aine ja vasta toissijaisesti sen energiasisältö. Biopolymeerien kannalta direktiivissä on oleellista EU:n määrittelemä hierarkia pakkausjätteen käsittelyssä: ensisijaisesti jätteiden syntymistä pyritään ehkäisemään, toisella sijalla on talteenotto sekä erityisesti kierrätys ja vasta viimeisenä vaihtoehtona jätteiden kuljettaminen kaatopaikalle tai hävittäminen (2,4).

Ylivoimaisesti tunnetuin pakkausjätteitä koskevista laeista on Saksassa vuonna 1991 voimaan tullut "Verpackungsverordnung", joka korostaa ekologisesti mahdollisimman haitattomien pakkauksien valmistamista, jätteiden vähentämistä sekä niiden talteenottoa (4). Vuoteen 1995 mennessä tavoitteena on kerätä 80 % pakkausjätteistä hyötykäyttöön ja kierrättää 80 % kerätystä materiaalista.

Euroopan pakkausjätelakien rinnalla myös kansainvälinen sopimus mereen joutuvan jätteen rajoittamisesta on biopolymeerien kannalta merkittävä (4,6). Vuonna 1989 voimaan tullut "International Convention for the Prevention of Pollution from Ships" (Annex V) säätelee laivoista mereen heitettävän jätteen määrää ja laatua sekä kieltää kokonaan muovijätteiden jättämisen mereen.



### 2.1.2 Standardisointi

Biohajoavien muovien kehittäminen on luonut tarpeen kehittää myös ko. muoveille testausmenetelmiä (2,4,6). Kattavien eurooppalaisten standardien puuttuminen on vaikeuttanut hajoavien polymeerien laajempaa käyttöönottoa ja huomioonottamista jätehuoltoon liittyvissä kysymyksissä.

Määritettäessä onko tuote biohajoava, on mahdotonta simuloida kaikkia mahdollisia ympäristöolosuhteita (9). Mikään standarditesti ei vastaa täysin todellisia luonnonolosuhteita, mutta laboratoriokokeita tarvitaan antamaan yleinen ja yhtäläinen mitta hajoavuudelle. Hajoaminen on erilaista, jos muovi päätyy kompostiin, veteen tai kaatopaikalle. Polymeerien hajoamisprosessiin vaikuttaa lukuisia sekä kemiallisia että fysikaalisia tekijöitä (10,11,12). Polymeeriketjun täytyy sisältää biohajoavuuden käynnistämiseksi kemiallisia sidoksia, jotka pystyvät vuorovaikuttamaan entsyymien kanssa. Polymeerin haarauteisuus, stereokemia, kiteisyys ja morfologia sekä hydrofobisuus vaikuttavat biodegradoitumisnopeuteen.

Useimmat standarditestit on kehitetty mittaamaan teollisuuskemikaalien biohajoavuutta vesiympäristössä (10,11,12). Standardeja on hyväksytty kuusi kappaletta (OECD 301 A-F) ja ne perustuvat mm. hajonneen orgaanisen hiilen määrän vähenemiseen sekä kehittyvän hiilidioksidin ja hapen kulutuksen mittaamiseen. Pisimmällä biohajoavien muovien standardisointityö on Yhdysvalloissa, missä ASTM (American Society for Testing and Materials) on julkaissut kaikkiaan viisi standardia degradoitavuuden määritelmistä.

Suomessa Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen elintarvikelaboratoriossa on meneillään TEKESin Biopolymeerit -teknologiaohjelman puitteissa projekti "Biohajoavien muovien testausmenetelmät" (5,13). Siinä pyritään luomaan monipuolinen tutkimuskoneisto biohajoavuusmäärityksiä varten ja kehittämään uusia menetelmiä, jotka antavat entistä luotettavampaa tietoa biohajoavuudesta.

Polymeerien ja pakkausmateriaalien kompostoitavuutta voidaan tutkia määrittämällä joko hajoavan aineen painohäviö tai hiilidioksidin kehitys (12). Suomessa VTT:n elintarvikelaboratoriossa on määritetty materiaalien kompostoitavuutta kolmen erilaisen kompostitestin, joista kaksi on kehitetty talon sisällä ja yksi on standarditesti (ASTM 5338), sekä näiden muunnelmien avulla. Lisää testejä ja -menetelmiä tarvitaan kuitenkin tulevaisuudessa, jotta biohajoavuutta voitaisiin simuloida todellisissa olosuhteissa ja eri ympäristöissä.

## **2.2 Biohajoavien materiaalien käyttömahdollisuudet**

Biohajoavien materiaalien mahdollisia käyttökohteita etsittäessä on mietittävä, mitkä pakkausmateriaalit eivät sovellu kierrätykseen ja toisaalta, mihin biohajoavat materiaalit ominaisuuksiensa puolesta soveltuvat (2). Kierrätyksen kannattavuudesta on esim. Tanskassa tehty seuraavanlainen päätös: kuluttajien käyttämiä elintarvikemuovipakkauksia ei kerätä eikä kierrätetä, koska ne ovat liian likaisia kannattavaan erotteluun ja loisivat odottamattomia työpaikkahygienian ongelmia. Toisaalta on esitetty, että alle 4 g:n painoisia muovipakkauksia ei myöskään kerätä jo niiden sisältämien jäämien vuoksi. Keski-Euroopassa on todettu, että huomattava osa, 40 %, muovipakkausjätteistä on alle 4 g:n painoisia pakkauksia. Näiden tutkimusten perusteella voidaan todeta, että tarvittaisiin biohajoavia pakkauskalvoja, jotka voitaisiin heittää kompostiin tai ainakin materiaalit voitaisiin kerätä muun biohajoavan jätteen kanssa (2,4). Biohajoavat muovit voivat näytellä merkittävää osaa alueilla, joissa uusiokäyttö ei ole mahdollista. Tällaisia alueita ovat esim. vaippateollisuuden käyttämät muovit sekä muut hygieniatuotteet, kasvin tuotannossa käytetyt ruukut sekä elintarvikkeilla likaantuneet pakkausmateriaalit (14).

Suomessa käytetyn pakkausmateriaalin keräily kotitalouksista on erityisen kallista pitkien matkojen ja pienen asukasluvun takia (2). Muutaman viime vuoden aikana nestepakkauskartongin talteenottopisteitä on lisätty runsaasti ja nestepakkauksista saadaan noin 40% talteen keräysalueilla tällä hetkellä (15-17). Keväällä 1996 kaikissa yli



10 000 asukkaan taajamissa on tarkoituksena olla nestepakkausten keräyspiste. Kerättyjä nestepakkauskartonkeja käytetään mm. energian tuotannossa, niistä valmistetaan hylsykartonkia ja erotetusta muovista tehdään ruiskupuristustuotteita ja putkia.

## **2.3 Tämänhetkiset kaupalliset biopolymeerit**

### *2.3.1 Tärkkelyspohjaiset muovit*

Tärkkelyspohjaiset (> 50 % materiaalista tärkkelystä) muovit ovat lähitulevaisuudessa tulossa Euroopan markkinoille biopolymeereistä voimakkaimmin (4,6,18). Kaksi suurinta tärkkelyspohjaisten muovien tuottajaa, yhdysvaltalainen Warner Lambert ja italialainen Novamont, ovat investoineet degradoituvien muovien kehittämiseen ja markkinointiin voimakkaasti.

Warner Lambert -yhtymän ilmoituksen mukaan Novon-tuotteiden tärkkelyspitoisuus vaihtelee 68-98 % välillä muiden komponenttien ollessa elintarvikekelpoisia luonnon- tai synteettisiä polymeerejä (2-5). Markkinoilla olevia Novon-tuotteita ovat mm. muna-kotelot, erilaiset pikaruokapakkaukset ja jotkut lääkeainekapselit sekä yleisesti erilaiset pakkausten suoja- ja täytemateriaalit. Pakkauskalvoja ei vielä ole tarjolla. Novon-tuotteiden suurin haittapuoli on niiden heikko vedenkestävyys.

Novamont North America on kehittänyt noin 65 % maissitärkkelystä sisältävän tuotteen, jonka kauppanimi on Mater-Bi (2,4,5). Tärkkelyksen lisäksi materiaalissa on luonnosta saatavia plastisoijia ja hydrofiilisiä biohajoavia polymeerejä. Tarjolla on 12 erilaista laatua eri tarkoituksiin. Kaikki Mater-Bi -laadut ovat myrkyttömiä ja täysin degradoituvia vedeksi, hiilidioksidiksi ja/tai metaaniksi ympäristön mikrobikannasta riippuen. Mater-Bi -tuotteiden fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet ovat lähellä polyolefiinien ominaisuuksia ja biohajoavuus on paperin luokkaa (2,5,6,19). Myös Mater-Bi -tuotteiden haittana on niiden huono vedenkestävyys. Yksi tärkeimmistä Mater-Bille kaavailuista



käyttökohteista on paperin ja pahvin laminointi (4). Mater-Bista valmistettuja tuotteita ei ole vielä laajasti saatavilla, mutta kokeellisesti on aloitettu mm. muovikassien, vaippojen ja muiden hygieniatuotteiden sekä joidenkin erikoistuotteiden, kuten juomapillien, kynien ja lemmikkieläinten lelujen markkinointi.

Novamontia ja Warner Lambertia pienemmässä mittakaavassa tärkkelyspohjaisia muoveja valmistavat jo monet yhtiöt (4,20). Esim. Biologische Verpackungssysteme GmbH valmistaa ja markkinoi tuotettaan nimellä Biopac (2,4). Materiaali koostuu natiivista peruna- tai maissitärkkelyksestä ja muista luonnollisista aineista mm. kasvikuiduista. Materiaalin kaupallisia sovellutuksia ovat tässä vaiheessa tarjottimet, astiat, laatikot ja kananmunakartongit.

### *2.3.2 Selluloosajohdannaiset*

Battelle-instituutti on kehittänyt tuotenimellä Bioceta esiintyvän biohajoavan selluloosadiasetaatia, jota voidaan valmistaa mm. puusta ja puuvillasta (4). Lisäaineina käytetään degradoitumista nopeuttavia luonnollisia pehmittimiä. Biocetan degradoitumisnopeus kompostissa on samaa tasoa kuin puiden lehtien. Markkinoilla ei vielä ole Biocetasta valmistettuja tuotteita lukuun ottamatta pieninä sarjoina valmistettuja hautausmaakäyttötilöiden pidikkeitä. Suunnitteilla on maataloudessa käytettäviä pakkauksia. Saksassa markkinoiva Franz Rauscher GmbH & Co on äskettäin kehittänyt Biocetasta valmistettuja kirkkaita kalvoja, joita voidaan käyttää sellofaanin sijaan.

### 2.3.3 Polyesterit

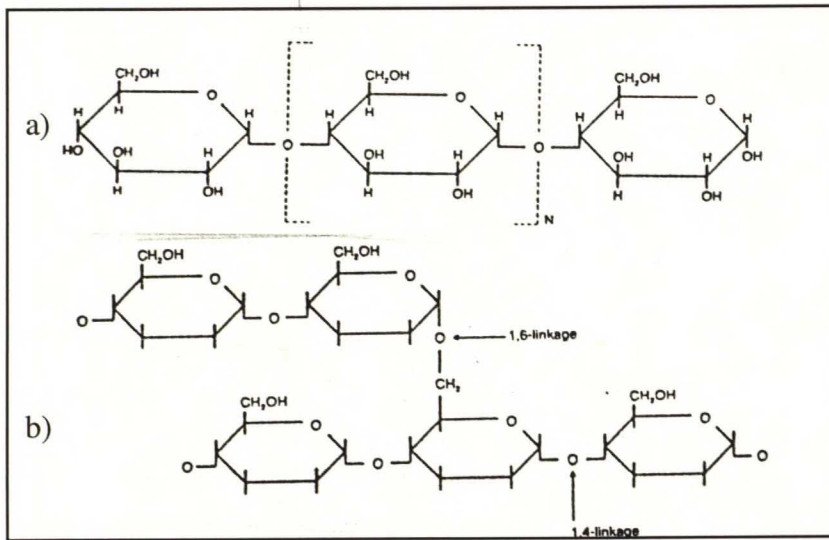
Bionolle on termoplastinen polyesteri, joka on valmistettu glykolistä ja alifaattisista dikarboksyylihapoista kemiallisella reaktiolla (21). Bionollella on erinomainen prosessoitavuus ja fysikaaliset ominaisuudet ovat polyetylenitereftalaatin (PET) kaltaisia. Bionollen potentiaalisia käyttökohteita ovat mm. paperin laminointi, muovikassit, sampoopullot jne.

Biopol-muovi valmistetaan polyhydroksibutyaattia (PHB) ja sen kopolymeerejä valerianahapon (PHB/V) kanssa sokerista fermentoimalla (4,20,22-24). Biopol on ominaisuuksiltaan moniin sovellutuksiin, esim. nesteiden pakkauksiin, tärkkelyspohjaisia muoveja parempi, mutta markkinointia rajoittaa muovin korkea hinta. Yhtyneet Paperitehtaat on ensimmäisenä tuottajana Euroopassa soveltanut Biopol-muovia paperin ja pahvin pinnoitukseen ja saanut aikaan muovilaminaatin, josta voidaan valmistaa biologisesti hajoavia pakkauksia esim. elintarviketeollisuuden käyttöön (3,25). Mahdolliset markkinat ovat jättimäiset ja kehittäjät uskovat hintakilpailukykyyn muihin muovi- ja pahvituotteisiin verrattuna, koska pinnoitemateriaalin osuus laminoidun pahvin hinnasta on varsin pieni.

## 3 TÄRKKELYS

Tärkkelys on vilja- ja juurikasvien polysakkaridi ja kahden erityyppisen glukoosipolymeerin, amyloosin ja amylopektiinin, seos (kuva 1) (3,25-29). Amyloosimolekyylin glukopyranoosiyksiköt ovat sitoutuneet toisiinsa pelkästään (1,4)-glukosidisin sidoksin ja molekyyli on lineaarinen. Amylopektiini sisältää lisäksi noin 4-6 % (1,6)-glukosidisia sidoksia, mikä aiheuttaa molekyylin voimakkaan haaroittumisen. Pääosa tärkkelyksestä, noin 70-80 %:a, on amylopektiiniä. Tärkkelysten molekyylipainon jakaumat vaihtelevat suuresti riippuen amyloosin (molekyylipaino  $10^5$ ) ja amylopektiinin (molekyylipaino  $10^7$ - $10^8$ ) suhteesta (25,30,31).

Amyloosi ja amylopektiini muodostavat kasveissa nk. tärkkelysjiyväsiä, 2-100  $\mu\text{m}$ :n läpimittaisia osin kiteisiä partikkeleita, joiden muoto ja koko riippuvat kasvilajista (3,26,28,29). Kiteisyydellä on merkitystä esim. tärkkelyksen vesiliuoksisuuden kannalta. Tärkkelysjiyväset sisältävät pieniä määriä (<1 %) lipidejä, fosforia ja proteiinia, joilla vähäisestä määrästä huolimatta on tärkeä merkitys tärkkelyksen toiminnallisiin ominaisuuksiin.



KUVA 1. a) Amyloosin ja b) amylopektiinin molekyyliarakenteet (29).

### 3.1 Tärkkelyksen fysikaaliset ominaisuudet

#### 3.1.1 Liukeneminen eli gelatinoitumistapahtuma

Tärkkelysjiyväset ovat liukenemattomia kylmään veteen johtuen järjestyneestä vetysidosrakenteesta (3,25-27). Vesiliuoksen lämpötilaa nostettaessa tapahtuu vain pieniä muutoksia ennen kriittistä eli ns. gelatinoitumislämpötilaa. Tärkkelysjiyvasten turvotessa niitä koossapitävät vetysidokset katkeavat ja vapautuneisiin hydroksyyliiryhmiin liittyy ympäröivästä liuoksesta vesimolekyylejä. Kuumennuksen jatkuessa tärkkelysjiyvät alkavat menettää muotoaan ja amyloosi- ja amylopektiinimolekyylit menevät liuokseen. Gela-



tinoitumislämpötilassa liuoksen viskositeetti on korkea johtuen jyvästen turpoamisesta, mutta viskositeetti laskee liukenemisen tapahduttua.

### *3.1.2 Retrogradaatio*

Kun raakatärkkelyksen vesiliuosta varastoidaan ja lämpötila alenee, alkaa vetysidoksia jälleen muodostua amyloosiketjujen välille (26,28). Tällöin liuoksen viskositeetti ja sameus kasvavat tärkkelysmolekyylien muodostaessa liukenemattomia aggregaatteja. Ilmiö on nimeltään retrogradaatio ja geeliytymistäipumusta voidaan vähentää modifioimalla raakatärkkelystä kemiallisesti.

### **3.2 Modifioidut tärkkelykset**

Tärkkelysteollisuuden tuotekehityksessä on viime aikoina pyritty tärkkelysmolekyylin modifioinnilla luomaan uudenlaisia tärkkelystuotteita (28,29,32). Tärkkelyksen kemiallinen modifiointi perustuu hydroksyyliyhkeiden (OH) ja glukosidisten sidosten (C-O-C) kemiaan. Prosessiohjien ja reaktiokeinojen valinta vaikuttaa tärkkelysmolekyylien polymerisaatioasteeseen ja molekyylipainojakaumaan. Modifioituja tärkkelyksiä ovat mm. kationiset, hapetetut, eetteri- ja esteritärkkelykset sekä hydrolysoidut tärkkelykset. Tärkkelyksen hapetus vesiliuoksessa vähentää suurten ja keskisuuren molekyylien määrää. Tärkkelysliuoksen entsymaattinen hydrolyysi johtaa samantapaiseen depolymerisointiin keskimääräisen molekyylipainon asettuessa n. 200 000 kohdalle. Hapetus- ja hapon hydrolyysiä käytetään yhdessä korkean lämpötilan kanssa hyväksi, jotta tärkkelys saadaan haluttuun liuosmuotoon ja liuoksen stabiiliteettia saadaan lisätyksi.



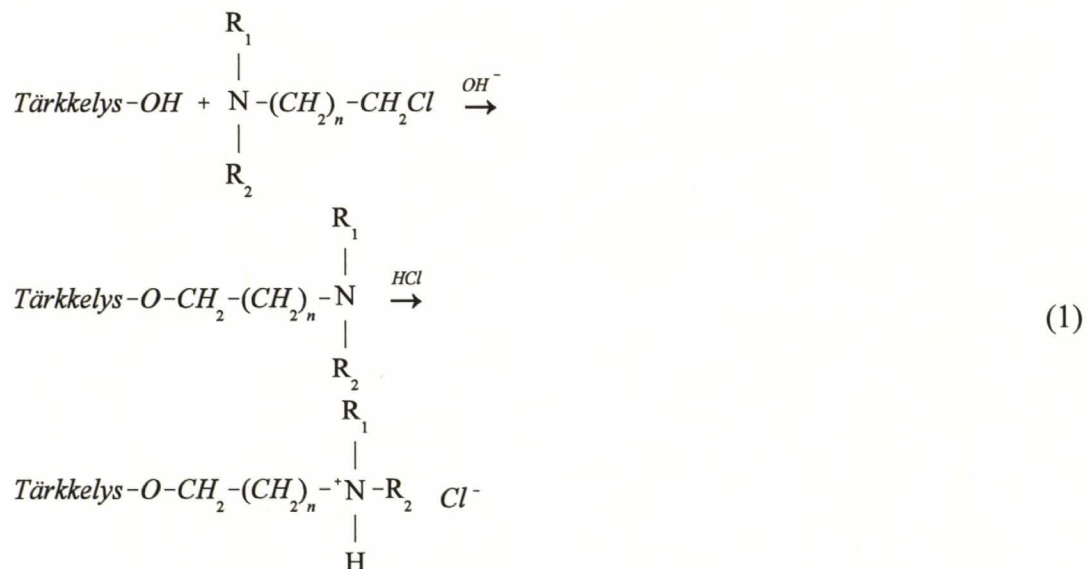
### 3.2.1 Kationinen tärkkelys

Kationista tärkkelystä syntyy, kun tärkkelyksen annetaan kemiallisesti reagoida positiivisesti varautuneen ionin sisältävän ryhmän kanssa (26,33,34,35). Kationisia reagensseja ovat esim. amino-, imino-, ammonium-, sulfonium- ja fosfoniumryhmiä sisältävät yhdisteet. Kaupallisesti tärkeimmät tärkkelysderivaatat ovat tertiäärisen aminoryhmän tai kvaternäärisen ammoniumryhmän omaavat tärkkelyseetterit. Tärkkelyksen kationisointi-käsittelyjä on useita, esim. hapan hydrolyysi, hapetus tai dekstrinaatio. Neutraalien ja anionisten ryhmien määrällä ja luonteella voidaan muuntaa tärkkelysdispersion ominaisuuksia ja varaustasapainoa.

Kationisen tärkkelyksen varaustiheys eli kationisuusaste ilmaistaan substituutioasteena, mikä kertoo kationisten ryhmien lukumäärän yhtä glukopyranoosiyksikköä kohden (26). Yleensä substituutioaste vaihtelee välillä 0,015-0,045. Verrattaessa amyloosin ja amylopektiinin reaktiivisuutta kationisointireaktiossa, on amyloosin reaktiivisuus korkeampi alhaisilla tärkkelyksen substituutioasteilla (DS 0,003-0,012). Tähän on syynä amyloosin löyhempi pakkautuminen tärkkelysjuväsissä, jolloin ne pystyvät helpommin osallistumaan reaktioon. Korkeilla tärkkelyksen substituutioasteilla ero amyloosin ja amylopektiinin reaktiivisuuden välillä pienenee.

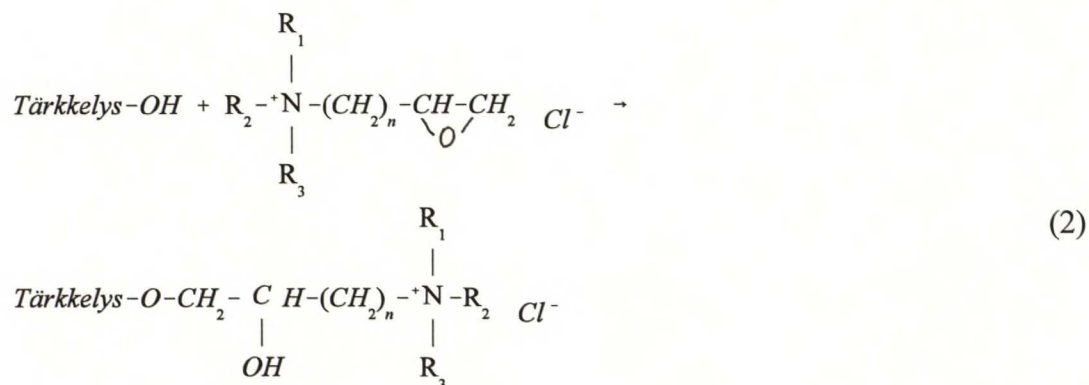
Useimmat kationisointiprosessit noudattavat seuraavaa kaavaa (26): Tärkkelys lietetään ensin kylmään veteen ja lietteeseen lisätään turpoamista estäviä suoloja, kuten natriumkloridia tai natriumsulfaattia. Tämän jälkeen liete tehdään alkaliseksi ja kationisoiva reagenssi lisätään, jolloin reaktio käynnistyy. 12-20 tunnin kuluttua reaktion päätyttyä seos neutraloidaan ja syntynyt kationinen tärkkelys pestään ja suodatetaan suolojen ja reagoimattoman reagenssin poistamiseksi sekä kuivataan.

Tärkkelyksen kationisointiin eetterimuotoon käytetään useimmiten joko kloorattua tai epoksoitua amiiniyhdistettä (29,35,36). Esim. tertiäärisen aminotärkkelyksen valmistus klooratulla reagenssilla tapahtuu seuraavasti:



R<sub>1</sub> ja R<sub>2</sub> ovat alkyyliryhmiä (29,35,36). Useimmiten alkyyliryhmät ovat joko CH<sub>3</sub>- tai C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-muotoa ja n=1 käytännössä aina. Reaktion lopussa tapahtuva hapetus vetykloridihapolla on välttämätön kationisten ominaisuuksien kehittämiseksi. Korkeissa pH-arvoissa tertiäärinen tärkkelyksen kationisuus laskee (33).

Kvaternäärisen ammoniumryhmän sisältämiä tärkkelyksiä valmistetaan antamalla tärkkelysmolekyylin reagoida kvaternäärisen ammoniumryhmän sisältävän yhdisteen kanssa (kaava 2) (29,35,36):



$R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$  ovat alkyyliryhmiä (29,35,36). Käytännössä alkyyliryhmät ovat metyyliryhmiä ja  $n=1$ . Kvaternäärinen tärkkelys on kationinen kaikissa pH-arvoissa.

Kationisten tärkkelysten dispersioliuokset ovat väriltään kirkkaita ja stabiileja (35,36). Tärkkelyksen gelatinoitumislämpötila laskee kationisten ryhmien lukumäärän kasvaessa. Zetapotentialiarvot ovat positiivisia tyypillisille tertiäärisen aminoryhmän ja kvaternäärisen ammoniumryhmän sisältäville tärkkelyksille pH:ssa 4-9. Kaupallisten tärkkelysten tyyppitoisuudet vaihtelevat tavallisesti 0,2-0,4 % välillä.

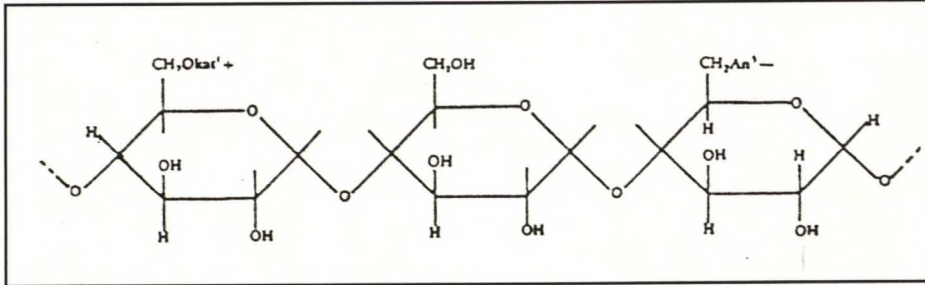
Kationisella tärkkelyksellä on tärkeä merkitys erityisesti paperiteollisuudessa (26,27,35,36). Kationisen tärkkelyksen käytöllä saavutetaan mm. parempi hieno- ja täyteaineretentio, parempi kuivalujuus, sidoskyky ja vedenpoisto viiralla ja pienempi jätevesikuormitus (BOD). Tekstiiliteollisuudessa kationista tärkkelystä käytetään mm. voiteluaineena ja hankauksenestoaineena, koska sillä on hyvä filminmuodostuskyky, stabiili viskositeetti ja erinomainen yhteensopivuus muiden kemikaalien kanssa. Kationisella tärkkelyksellä on käyttöä myös mm. kosmetiikka- ja pesuaineteollisuudessa mm. erilaisten saippuoiden komponenttina, flokkausaineena negatiivisille partikkeleille ja adheesioaineena esim. pulloetikettien ja tapettien liimauksessa.

### 3.2.2 Amfoteerinen tärkkelys

Amfoteerinen luonne tarkoittaa sitä, että tärkkelysmolekyyli sisältää sekä kationisia että anionisia ryhmiä, jolloin tärkkelyksen kokonaisvaraus muuttuu erilaiseksi verrattuna kationisiin tuotteisiin (26,28,33,35). Kationiset ryhmät ovat tertiäärisiä tai kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä ja anioniset ryhmät karboksylaatteja, fosfaatteja, ksantaatteja ja sulfonaatteja (kuva 2). Kationisten ryhmien määrää suhteessa anionisten ryhmien määrään (ilmoitetaan K/A -lukuna) pystytään muuntelemaan amfoteerisen tärkkelyksen käyttöolojen mukaan. Perunatärkkelykset sisältävät luontaisesti sitoutuneita fosfaattiryh-



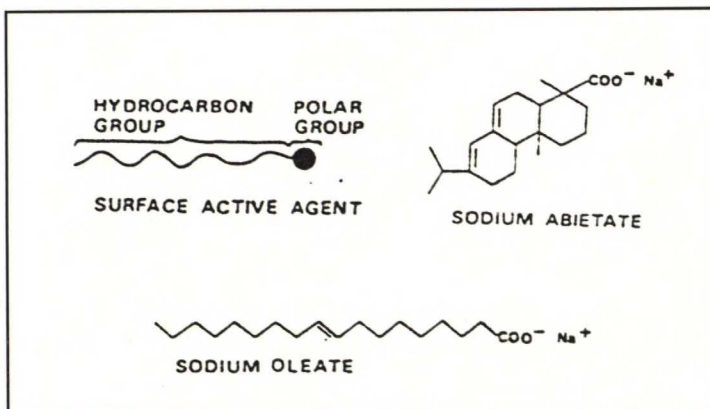
miä, kun taas viljatärkkelyksiin on keinotekoisesti lisättävä negatiivisia ryhmiä amfoteerisuuden aikaansaamiseksi.



KUVA 2. Amfoteerinen tärkkelys (28).

#### 4 PINTA-AKTIIVISET AINEET

Pinta-aktiivisille aineille on tyypillistä kaksiosainen, amfiifiilinen rakenne (kuva 3) (37-42). Niillä on veteen huonosti liukeneva, yleisimmin 8-18 hiiliatomista muodostuva, hydrofobinen hiilivetyketju sekä hydrofiilinen ryhmä hydrofobisen ketjun toisessa päässä. Polaarinen pääterryhmä voi olla varaukseltaan positiivinen tai negatiivinen, jolloin puhutaan kationisesta tai anionisesta pinta-aktiivisesta aineesta tai se voi käsittää esim. etyleenioksidiketjun, sokeri- tai sakkaridityyppisen ryhmän, jolloin on kyse nonionisesta pinta-aktiivisesta aineesta. Tyypillisiä pinta-aktiivisia aineita ovat mm. harts- ja rasvahappojen alkalimetallisuolat, alkyylisulfaattit, sulfonaattit ja alkyyliamiinit.

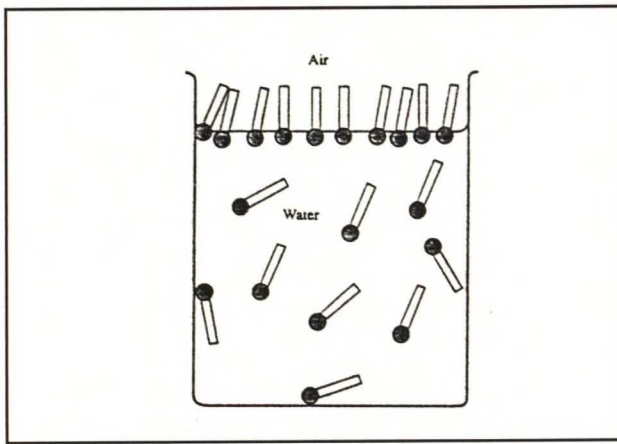


KUVA 3. Pinta-aktiivisten aineiden rakenne (43)



#### 4.1 Pinta-aktiivisten aineiden adsorptio

Pinta-aktiivisten aineiden liuoksissa pintakonsentraatio on korkea ja se muuttuu vain vähän kokonaiskonsentraation ylitettyä tietyn raja-arvon (37-40). Alhaisissa konsentraatioissa suurin osa pinta-aktiivisista molekyyleistä on liuoksessa, mutta osa adsorboituu astian seinämiin ja ilma/vesi -rajapintaan (kuva 4). Konsentraation kasvaessa amfifiiliset pinta-aktiiviset aineet muodostavat rajapintaan monomolekulaarisen kerroksen, jossa hiilivetyketjut ovat kääntyneinä ulospäin.



KUVA 4. Pinta-aktiivisten molekyylien järjestäytyminen laimeissa konsentraatioliuoksissa (41).

Pinta-aktiivisten aineiden adsorption seurauksena niiden vesiliuosten pintajännitys laskee nopeasti jo varsin alhaisissa konsentraatioissa (37-40). Pintajännityksen ( $\sigma$ ) ja adsorboituneen määrän välillä on laimeissa liuoksissa yhteys, jonka ns. Gibbsin adsorptioyhtälö selittää seuraavasti:

$$\frac{d\sigma}{d(\ln a)} = -RT\Gamma \quad (3)$$

missä

a pinta-aktiivisen aineen aktiviteetti,

$\Gamma$  pintaylimääräkonsentraatio (adsorboitunut määrä pintayksikköä kohti),

T lämpötila ja

R kaasuvakio.

#### *4.1.1 Pinta-aktiivisten aineiden adsorptioon vaikuttavia tekijöitä*

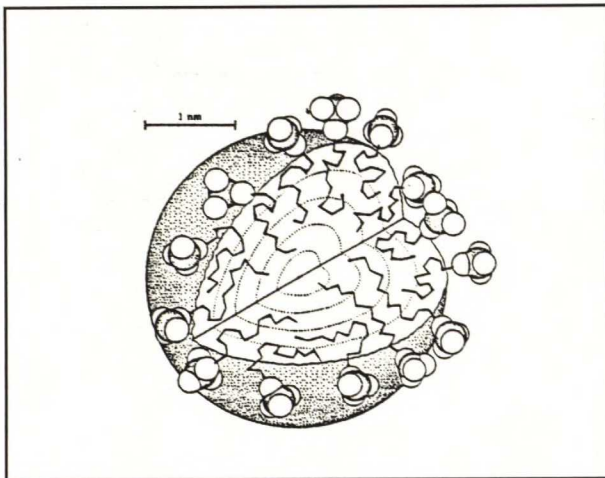
Pinta-aktiivisten aineiden adsorptioon vaikuttavia tekijöitä ovat mm. pinta-aktiivisten molekyylien hiilivetyketjun pituus, elektrolyyttipitoisuus, pH ja lämpötila (37,40). Mitä pidempi hiilivetyketju on, sitä suurempi on molekyylin pyrkimys adsorboitua ilma/vesi -rajapintaan, millä on pintajännitystä alentava vaikutus. Tietyn pintajännityksen alentamiseen tarvittavan pinta-aktiivisen aineen konsentraatio pienenee kolmasosaan oltaessa alle CMC:n, jos pinta-aktiivisen aineen hiiliketjun pituutta kasvatetaan yhdellä  $\text{CH}_2$  -ryhmällä.

Ionisten pinta-aktiivisten aineiden liuosten pintajännitys laskee, kun suolakonsentraatio kasvaa (37). Elektrolyytin vaikutus johtuu pääasiassa pinta-aktiivisten aineiden suolojen lisääntyneestä aktiivisuudesta. Toisena tekijänä on adsorboituneen monomolekulaarikerroksen sähköisen repulsion pienenemisestä aiheutuva tiiviimpi molekyylien pakkautuminen rajapinnalle.

Hydrolysoituvien pinta-aktiivisten aineiden liuosten, kuten rasvahappojen ja alkyyliamiinien, pintajännitys on riippuvainen pH:sta (37). Tällaisilla pinta-aktiivisilla aineilla suurin pinta-aktiivisuus on pH-alueilla, missä ne esiintyvät sekä ionisoituneina että ei-ionisoituneina. Tämä on seurausta liuoksessa olevien huomattavasti alkuperäisiä molekyylejä pinta-aktiivisempien kompleksien muodostumisesta. Lämpötilalla ei ole suurta vaikutusta anionisten ja kationisten pinta-aktiivisten aineiden adsorptioon ilma/neste -rajapinnalla. Sen sijaan PEO-pohjaisten, nonionisten pinta-aktiivisten aineiden adsorptio kasvaa lämpötilan noustessa.

## 4.2 Misellien muodostus

Pinta-aktiiviset aineet muodostavat saavuttaessaan tietyn konsentraatorajan, kriittisen misellien muodostuskonsentraation (CMC), misellejä (37,38,40-42). Misellien vesiliuoksissa pinta-aktiivisten aineiden hydrofiiliset ryhmät suuntautuvat ulospäin hiilivetyketjujen muodostamasta keskuksesta (37,41,44). Misellien muodostuminen tapahtuu kooperatiivisesti ja yhdessä misellissä on 50-100 yksittäistä pinta-aktiivista molekyyliä (kuva 5). Tarkka molekyylien määrä misellissä ja misellin muoto riippuvat useista tekijöistä, kuten pinta-aktiivisten molekyylien suhteellisesta koosta, kaksoissidosten tai aromaattisten renkaiden läsnäolosta tai puuttumisesta, lämpötilasta sekä pinta-aktiivisen aineen ja elektrolyytin konsentraatiosta. Laimeissa liuoksissa misellit ovat yleensä pyöreitä, kun taas vahvemmissa konsentraatioissa ne muuttuvat epäsymmetrisiksi, esim. sauvamaisiksi tai levymäisiksi.

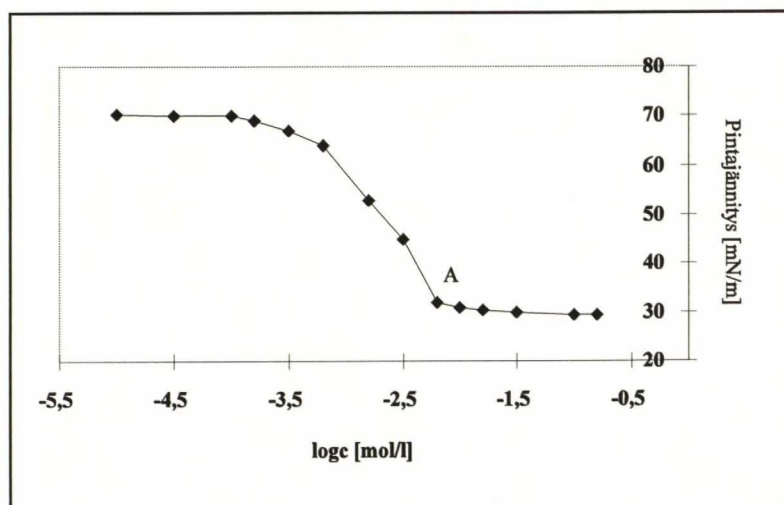


KUVA 5. Natriumdodekyylisulfaattimiselli (41).

Misellien muodostuminen voidaan kokeellisesti havaita esim. mittaamalla liuosten pintajännitystä. Kun kriittinen misellien muodostuskonsentraatio on ylitetty, pintajännitys pysyy lähes muuttumattomana (kuva 6) (37,41). CMC:n yläpuolella melkein kaikki lisätyt pinta-aktiiviset aineet muodostavat misellejä eikä monomeerikonsentraatio enää kasva. Kemiallinen potentiaali muuttuu hyvin hitaasti konsentraation kasvaessa, joten



pintajännitys pysyy vakiona CMC:n yläpuolella. Pintajännitys on siten suoraan verrannollinen monomeerien aktiviteetin logaritmiin liuoksessa.



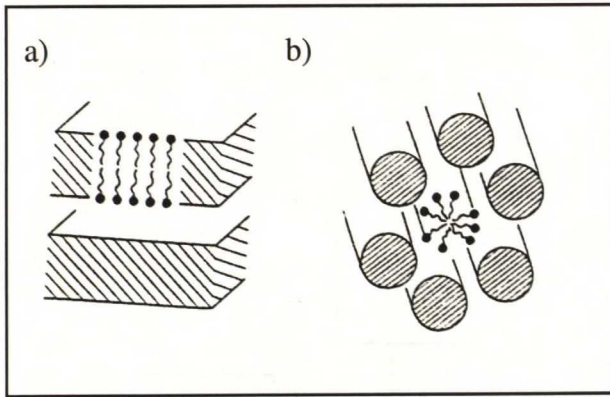
*KUVA 6. Natriumdodekyylisulfaatin pintajännityksen  $\sigma$  muuttuminen pinta-aktiivisen aineen konsentraation  $c$  funktiona (45). Pisteessä A pinta-aktiiviset aineet aggregoituvat muodostaen misellejä.*

Misellien muodostus aiheutuu pääasiassa pinta-aktiivisten aineiden hydrofobisten ketjujen pyrkimyksestä minimoida energieettisesti epäedullinen veden ja hiilivedyn välinen kosketus (37,38,46,47). Toisaalta ionisten ryhmien läheisyys misellien muodostuksessa aiheuttaa sähköstaattista repulsiota pääteryhmien välillä. Misellien muodostus on siten useiden sekä attraktiivisten että repulsiivisten voimien ja vuorovaikutusten tasapaino. Misellien koko, muoto ja rakenne vaikuttavat ko. liuoksen ominaisuuksiin.

#### *4.2.1 Rasva- ja hartsihappojen suolojen muodostamat sekamisellit*

Ioniset pinta-aktiiviset aineet voivat muodostaa useita erilaisia lyotrooppisia nestekiderakenteita, joista yleisimmät muodot ovat lamellaarinen ja heksagonaalinen faasi (kuva 7) (43,48). Lamellaarisessa faasissa pinta-aktiivisten aineiden ja veden muodostamat tasomaiset kerrokset vuorottelevat. Pinta-aktiivisten aineiden polaariset pääteryhmät ovat

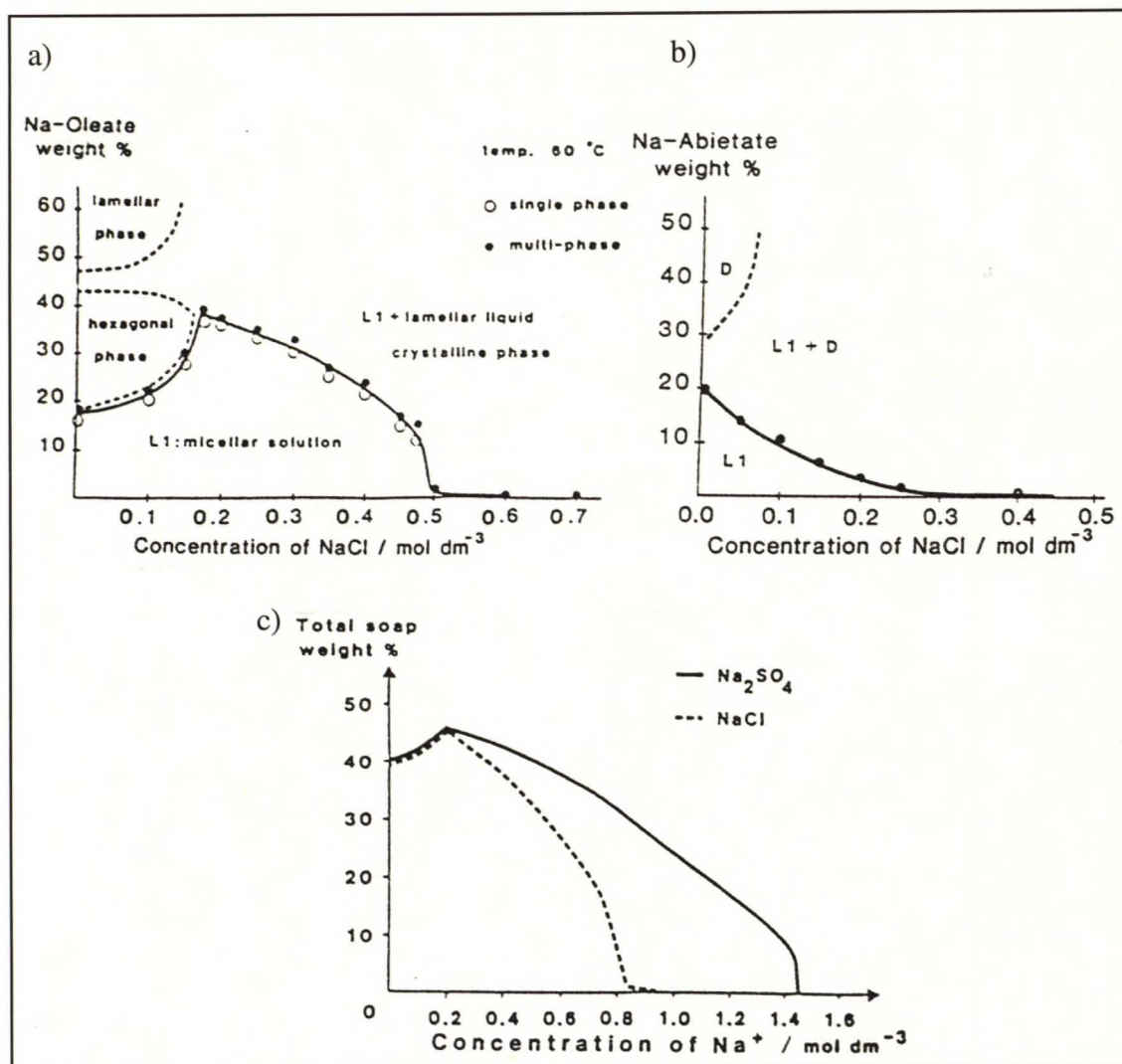
kontaktissa veden kanssa ja lamellikerroksen paksuus on kaksi kertaa pinta-aktiivisen aineen ketjunpituus. Vastaionit liikkuvat vapaasti varautuneiden lamellien välisessä vesikerroksessa ja aiheuttavat repulsiivisen vaikutuksen kerrosten välille. Heksagonaalisessa faasissa saippuamolekyylit asettuvat sauvamaiseen muotoon, jossa polaariset pääteryhmät muodostavat pinnan. Pinta-aktiivisten aineiden sauvat ovat muotoutuneet kuusikulmaisiksi kokonaisuuksiksi.



KUVA 7. a) Lamellaarinen ja b) heksagonaalinen nestekidefaasi (48).

Kuva 8 osoittaa suolapitoisuuden vaikutuksen erityyppisten pinta-aktiivisten aineiden nestekiteiden muodostukseen ja liukoisuuteen (48). Natriumoleaattikonsentraation kasvaessa syntyy erilaisia nestekiderakenteita seuraavassa järjestyksessä: pallomaisille alhaisissa oleaattikonsentraatioissa, sauvamaisia heksagonaalisia nestekiteitä oleaattipitoisuuden ollessa noin 18-43 p-% ja levymäisiä lamellaarisia nestekiteitä korkeissa oleaattikonsentraatioissa. Suolapitoisuuteen 0,17 M asti oleaattimisellien liukoisuus kasvaa, misellien ollessa silti tasapainossa heksagonaalisen faasin kanssa. Korkeammissa NaCl-konsentraatioissa liukoisuus laskee ja miselliliuos on tasapainossa lamellaarisen faasin kanssa. Tällainen käyttäytyminen on tyypillistä alifaattisille saippuille.

Natriumabietaatin vastaava käyrä on erimallinen (kuva 8b). Natriumabietaatti muodostaa ainoastaan lamellaarisen faasin jäykästä ja melko suuresta hiilivetyosasta johtuen (48). Abietaattimisellien liukoisuus laskee NaCl-pitoisuuden kasvaessa ja saippua saostuu täydellisesti jo suhteellisen alhaisissa suolakonsentraatioissa.



KUVA 8. Pinta-aktiivisten aineiden liukoisuus ja nestekidefaasien muodostuminen natriumkloridipitoisuuden funktiona 60 °C lämpötilassa (48);

a) natriumoleaatti, b) natriumabietaatti ja

c) natriumabietaatti:natriumoleaatti 1:1.

Natriumoleaatti ja -abietaatti muodostavat stabiileja sekamisellejä abietaatti:oleaatti moolisuhteen ollessa 1:1 ja 1:2 välillä (43,48). Kuva 8c osoittaa seoksen abietaatti:oleaatti 1:1 liukoisuuden. Kun pelkkä oleaatti ja abietaatti saostuvat täydellisesti 0,5 M ja 0,3 M suolakonsentraatioissa, abietaatti:oleaatti -seos saostuu vasta 0,8 M NaCl-pitoisuudessa.



### 4.3 Kriittiseen misellien muodostuskonsentraatioon (CMC) vaikuttavia tekijöitä

Kriittiseen misellien muodostuskonsentraatioon vaikuttavia tekijöitä ovat pääasiassa pinta-aktiivisen aineen monomeerikonsentraatio ja aktiivisuus, hydrofobisten ja hydrofiilisten ryhmien luonne, elektrolyyttikonsentraatio ja lämpötila (37,39,47). Monomeerikonsentraatio ja amfifiilien ioniaktiivisuus laskevat CMC:n yläpuolella, koska ionisten misellien muodostus on tasapainoreaktio ja pinta-aktiivisen aineen kokonauskonsentraatio kasvaa.

#### 4.3.1 Hydrofobinen ryhmä

Pinta-aktiivisen aineen hydrofobisen osan pidentäminen suosii misellien muodostumista (37,39,40). Kriittinen misellien muodostuskonsentraatio on riippuvainen hiilivetyketjun pituudesta  $n$  seuraavalla tavalla:

$$\log(CMC) = A - nB \quad (4)$$

missä  $A$  ja  $B$  ovat vakioita, joiden arvoon vaikuttaa mm. polaarinen pääteryhmä ja hiilivetyketjun luonne. Ionisilla pinta-aktiivisilla aineilla  $B$ :n arvo on yleensä noin 0,3 ja nonionisilla noin 0,5. Vesiliuoksessa ionisen pinta-aktiivisen aineen CMC vähenee puoleen, jos hiiliketjua kasvatetaan yhdellä  $\text{CH}_2$ -ryhmällä. Nonionisilla pinta-aktiivisilla aineilla yhden  $\text{CH}_2$ -ryhmän lisääminen pienentää CMC:ta vielä enemmän.

Hiilivetyketjuiltaan samanpituisia pinta-aktiivisia aineita verrattaessa lineaarisella on alhaisempi CMC kuin vastaavalla haarautuneella muodolla (37). Esim. suoraketjuisessa pinta-aktiivisessa aineessa oleva metyyliiryhmä alentaa CMC:ta kaksi kertaa niin paljon kuin haarautuneessa hiilivetyketjussa oleva metyyliiryhmä. Hiilivetyketjussa oleva kaksoissidos tai polaarinen ryhmä, kuten  $-\text{O}-$  tai  $-\text{OH}-$ , nostavat kriittistä misellien muodostuskonsentraatiota.

### 4.3.2 Hydrofiilinen ryhmä

Ionisten pinta-aktiivisten aineiden CMC on paljon korkeampi kuin vastaavien nonionisten pinta-aktiivisten aineiden CMC, koska nonionisten molekyylien misellien muodostukseen ei vaikuta epäedullista sähköistä repulsiota (37). Kriittinen misellien muodostuskonsentraatio nousee pääteryhmän kasvavan hydrofiilisyyden mukaan seuraavasti (37,39):

$$\log(CMC) = C + mD \quad (5)$$

missä C ja D ovat vakioita ja m on  $OCH_2CH_2$  -ryhmien lukumäärä. Nonionisten pinta-aktiivisten aineiden CMC kasvaa etyleenioksidiryhmien lukumäärän lisääntyessä. Sen sijaan ionisilla pinta-aktiivisilla aineilla muutama ensimmäinen EO-ryhmä (eli kun  $m$ =pieni) ionisen ryhmän ja alkyyliketjun välissä pienentää kriittistä misellien muodostuskonsentraatiota.

Kun ionisen ryhmän paikka molekyyliässä muuttuu hiilivetyketjun päästä enemmän keskelle, CMC nousee (37). Varsinainen pääteryhmä vaikuttaa myös kriittiseen misellien muodostuskonsentraatioon. Hiiliketjuiltaan samanpituisten ionisten pinta-aktiivisten aineiden CMC pienenee seuraavassa järjestyksessä: sulfaatit > sulfonaatit > karboksylaattit > ammoniumsuolat.

### 4.3.3 Erilaiset aineet

Elektrolyytti vaikuttaa merkittävästi ionisten pinta-aktiivisten aineiden kriittiseen misellien muodostuskonsentraatioon (37,40). Elektrolyytin lisäys pienentää misellien pinnalla olevien varattujen ryhmien välistä repulsiota, jolloin sähköinen kaksoiskerros painuu kasaan. Suola saa aikaan myös misellien koon kasvua (49). Tämä ilmenee kriittisen misellien muodostuskonsentraation alenemisena.

Alkyyliketjuisilla orgaanisilla aineilla on myös huomattava vaikutus ionisten ja nonionisten pinta-aktiivisten aineiden CMC:oon (37). Lyhytketjuiset alkoholit (etanoli, propanoli, butanoli jne) pyrkivät adsorboitumaan lähelle ionista pääteryhmää, jolloin sähköinen repulsio alenee ja CMC laskee. Toisaalta, korkeissa konsentraatioissa lyhytketjuiset alkoholit vaikuttavat veden liuotinominaisuuksiin, lisäävät pinta-aktiivisten aineiden liukoisuutta ja siten nostavat kriittistä misellien muodostuskonsentraatiota. Pitkäketjuiset alkoholit pystyvät muodostamaan misellien yhteenliittymiä, jolloin CMC laskee.

Nonionisten pinta-aktiivisten aineiden CMC kasvaa, kun lisätään lyhytketjuista alkoholia, kuten metanolia tai etanolia (37). Tämä on seurausta hydrofobisten vuorovaikutusten heikkenemisestä ja veden liuotinominaisuuksien muuttumisesta. Pitkäketjuiset alkoholit muodostavat misellikasaumia, jolloin CMC laskee, samoin kuin ionisten pinta-aktiivisten aineiden tapauksessa. Vastakkaisesti varautuneen pinta-aktiivisen aineen vähäinen lisäys pienentää merkittävästi CMC:ta. Jos lisätään samansuuruiset määrät vastakkaisesti varautuneita pinta-aktiivisia aineita, tuloksena on saostuma.

Toisentyyppiset orgaaniset aineet vaikuttavat misellien muodostukseen muuttamalla liuotinominaisuuksia (37). Esim. urea, formamidi, etyleeniglykoli jne. vaikuttavat CMC:oon suhteellisen korkeissa konsentraatioissa verrattuna aikaisemmin mainittuihin alkyyliketjuisiin orgaanisiin aineisiin. Tällaisten aineiden vaikutus kriittiseen misellien muodostuskonsentraatioon on monimuotoinen. Vesirakenteen "rikkojat", kuten urea, nostavat CMC:ta ja vesirakenteen "muodostajat", kuten fruktoosi, alentavat CMC:ta.

#### *4.3.4 Lämpötila*

Ionisten pinta-aktiivisten aineiden CMC laskee lämpötilan noustessa (37). Tämä on seurausta pinta-aktiivisten monomeerien hydratoitumisen vähenemisestä ja hiiliketjujen ympärillä olevan vesirakenteen kasvavasta hajaannuksesta. Misellien muodostusmekanismi on riippuvainen lämpötilasta monimutkaisella tavalla (37,40). Yksittäisten pinta-aktiivisten aineiden liukoisuus on voimakkaasti riippuvainen pinta-aktiivisesta aineesta ja olo-



suhteista toisin kuin misellien liukoisuus. Ns. Krafftin lämpötilan alapuolella yksittäisten pinta-aktiivisten molekyylien liukoisuus kasvaa ja Krafftin lämpötilassa saavutetaan kriittinen misellien muodostuskonsentraatio. Krafftin lämpötilassa pinta-aktiivisen aineen liukoisuus on yhtä suuri kuin CMC ja tämän lämpötilan yläpuolella pinta-aktiivisen aineen kokonaisliukoisuus kasvaa selvästi johtuen misellienmuodostuksesta. Krafftin lämpötilan alapuolella liuoksessa on ainostaan pinta-aktiivisen aineen monomeereja. Pinta-aktiivisten aineiden Krafftin lämpötila on riippuvainen hydrofobisen hiiliketjun pituudesta ja vastaionien laadusta, valenssista ja konsentraatiosta. Yleensä Krafftin lämpötila nousee, kun alkyyliketjun pituus kasvaa. Samoin vastaionien valenssin kasvattaminen nostaa Krafftin lämpötilaa.

## 5 POLYMEERIN JA PINTA-AKTIIVISEN AINEEN VÄLISET VUOROVAIKUTUKSET

Polymeeri/pinta-aktiivinen aine -systeemejä on lukuisia erilaisia (37). Suurin merkitys on varatuilla ryhmillä sekä polymeerissä että pinta-aktiivisessa aineessa ja varauksen merkillä. Varaukseltaan erilaisia systeemejä voidaan erottaa yhdeksän kappaletta (taulukko 1).

*TAULUKKO 1. Erilaiset polymeeri/pinta-aktiivinen aine -systeemit varausten perusteella (37). P tarkoittaa polymeeriä, S pinta-aktiivista ainetta ja yläindeksi ilmoittaa varauksen.*

POLYMEERI	PINTA-AKTIIVINEN AINE	SYSTEEMIN LYHENNE
nonioninen	anioninen	$P^0 - S^-$
nonioninen	kationinen	$P^0 - S^+$
nonioninen	nonioninen	$P^0 - S^0$
anioninen	anioninen	$P^- - S^-$
anioninen	kationinen	$P^- - S^+$
anioninen	nonioninen	$P^- - S^0$
kationinen	anioninen	$P^+ - S^-$
kationinen	kationinen	$P^+ - S^+$
kationinen	nonioninen	$P^+ - S^0$

Useimmat tutkimukset käsittelevät joko systeemiä nonioninen polymeeri ( $P^0$ ) ja ioninen pinta-aktiivinen aine ( $S^+$  tai  $S^-$ ) tai systeemiä polyelektrolyytti ( $P^\pm$ ) ja vastakkaisesti varautunut pinta-aktiivinen aine ( $S^\mp$ ).

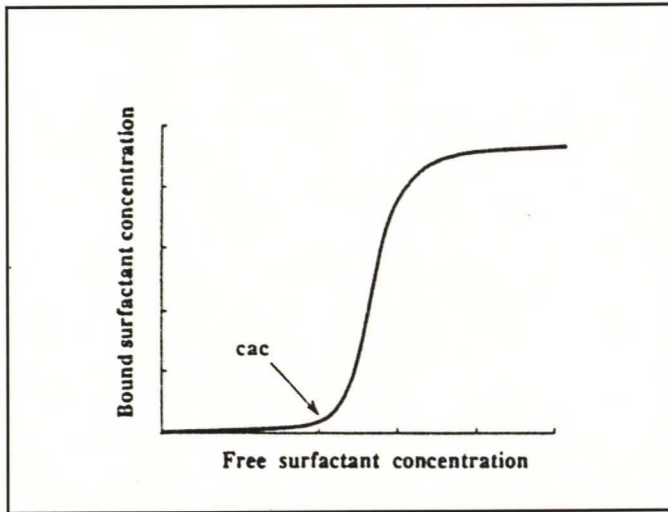
### 5.1 Vuorovaikutuksen aiheuttavat tekijät

Polyelektrolyytin ja ionisen pinta-aktiivisen aineen välinen vuorovaikutus muodostuu monista osatekijöistä (37):

- (1) Hydrofobiset vuorovaikutukset polymeerimolekyylien ja pinta-aktiivisten aineiden molekyylien välillä
- (2) Hydrofobiset vuorovaikutukset pinta-aktiivisen aineen molekyylien välillä
- (3) Hydrofobiset vuorovaikutukset polymeerimolekyylien välillä
- (4) Sähköstaattiset vuorovaikutukset polymeerimolekyylien ja pinta-aktiivisten aineiden molekyylien välillä; nämä voivat olla joko attraktiivisia tai repulsiivisia, riippuen onko molekyyleillä samanmerkkinen vai vastakkainen varaus
- (5) Sähköstaattiset vuorovaikutukset pinta-aktiivisten aineiden molekyylien välillä
- (6) Sähköstaattiset vuorovaikutukset polymeerimolekyylien välillä

Hydrofobiset vuorovaikutukset pinta-aktiivisten molekyylien välillä ovat yleensä suurin syy nonioninen polymeeri/pinta-aktiivinen aine -systeemin assosioitumiseen, mikä on todistettu vertaamalla pinta-aktiivisten aineiden eri pituisia hiilivetyketjuja (37). Ionisen pinta-aktiivisen aineen sitoutuminen vastakkaisesti varautuneeseen polyelektrolyyttiin aiheutuu pääasiassa sähköstaattisista vuorovaikutuksista. Herkästä energeettisestä tasapainosta johtuen jopa hyvin pienet energiamuutokset misellien muodostuksessa ja/tai vuorovaikutuksissa saattavat vaikuttaa merkittävästi reagoiviin molekyyliin ja edelleen pinta-aktiivinen aine/polymeeri -vuorovaikutukseen.

Pinta-aktiivisen aineen sitoutumista polymeeriin kuvataan usein ns. sitoutumisisotermillä (37). Isotermi on tyypillisesti S-kirjaimen muotoinen. Kuvaan 9 on merkitty kriittinen assosioitumiskonsentraatio (CAC), jossa pinta-aktiivisen aineen sitoutuminen polymeeriin alkaa.



KUVA 9. Tyypillinen polymeerin ja pinta-aktiivisen aineen sitoutumisisotermi (37).

## 5.2 Nonioninen polymeeri/ioninen pinta-aktiivinen aine -systeemi

Nonioninen polymeeri voi kompleksoitua usealla tavalla ionisen pinta-aktiivisen aineen muodostaman misellin kanssa (37,44,50,51,53). Yksi yleisimmistä teorioista selittää assosioitumisen seuraavasti: polymeerimolekyylit kietoutuvat pinta-aktiivisen aineen misellien ympärille tunkeutuen polaaristen pääteryhmien alueelle ja suojellen misellin keskustaa vedeltä. Polymeerimolekyyli voi assosioitua joko yhden tai useamman misellin kanssa ja muodostunut kompleksi on kooltaan pienempi kuin polymeerivapaa miselli. Kompleksinmuodostus tapahtuu CMC:ta alhaisemmissa konsentraatioissa.

Tärkein syy nonionisen polymeerin ja ionisen pinta-aktiivisen aineen väliseen assosioitumiseen on hydrofobisten vuorovaikutusten pyrkimys minimoida vesimolekyylien ja

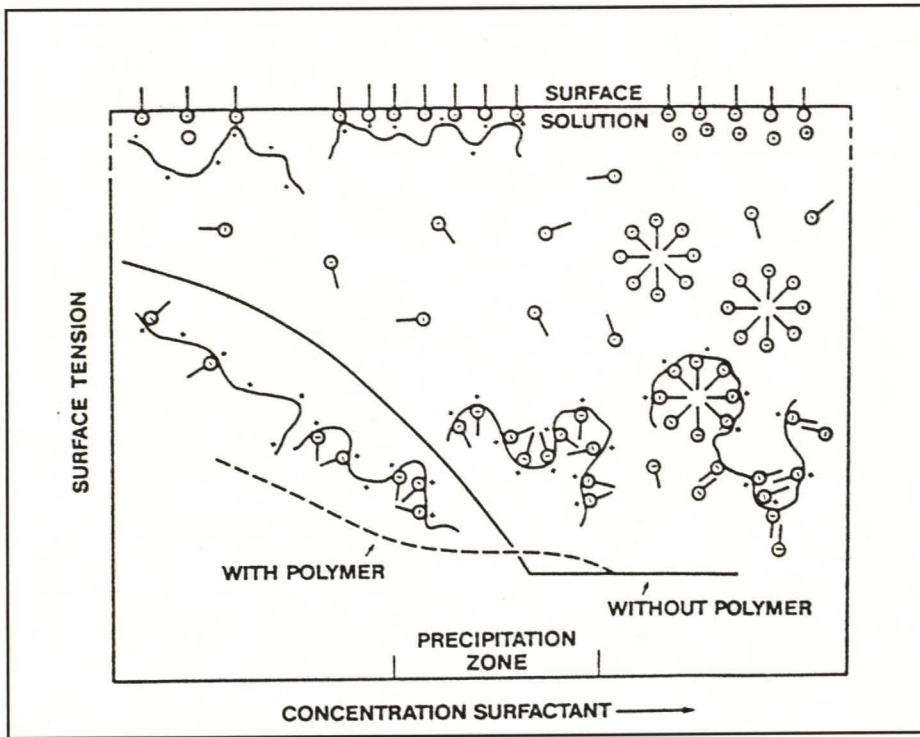


pinta-aktiivisen aineen hiiliketjujen välinen kosketus (37,50). Suolapitoisuuden lisäyksellä ei ole merkittävää vaikutusta nonionisen polymeerin ja ionisen pinta-aktiivisen aineen väliseen assosioitumiseen. Polymeerin molekyylipainon vaikutus on vähäinen niin kauan kuin se on tietyn minimiarvon yläpuolella. Polymeerin hydrofobisuudella on vuorovaikutusta vahvistava vaikutus. Anioniset pinta-aktiiviset aineet vuorovaikuttavat voimakkaammin kuin kationiset ja nonioniset pinta-aktiiviset aineet nonionisen polymeerin kanssa (37,44,52). Tähän on esitetty useita syitä, mm. kationisen pinta-aktiivisen aineen pääteryhmien suuri koko vähentää polymeerin pääsyä kationisen misellin pintaan.

### **5.3 Polyelektrolyytti/vastakkaisesti varautunut pinta-aktiivinen aine -systeemi**

Polyelektrolyytin ja vastakkaisesti varautuneen pinta-aktiivisen aineen välillä vallitsee voimakas sähköstaattinen attraktio, mistä johtuen vuorovaikutukset alkavat jo hyvin alhaisissa pinta-aktiivisen aineen konsentraatioissa (37). Kationisen pinta-aktiivisen aineen ko-operatiivinen sitoutuminen polyanioniin alkaa usein paljon CMC:ta alhaisemmissa konsentraatioissa. Syynä ko-operatiiviseen sitoutumiseen on hyvin pienet aggregaatit, joissa huomattava osa hiiliketjuista on edelleen kontaktissa veden kanssa. Polyelektrolyytti vähentää poolisten ryhmien välistä sähköstaattista repulsiota, jolloin hiilivetyketjut pääsevät helpommin vuorovaikuttamaan ko-operatiivisesti.

Lisättäessä ionista pinta-aktiivista ainetta vastakkaisesti varautuneeseen polymeeriliuokseen, voidaan erottaa useita vuorovaikutusalueita (37,52): ionisen pinta-aktiivisen aineen alhaisissa konsentraatioissa polymeeriliuos samenee ja pintajännitys osoittaa sitoutumisen polymeeriin alkaneen. Pinta-aktiivista ainetta edelleen lisättäessä se muodostaa polymeerin kanssa saostuman, mikä perustuu varausten neutraloitumiseen. Varausten neutraalipisteessä liuos on kirkas ja sen viskositeetti on lähellä veden viskositeettia. Ylimäärä pinta-aktiivista ainetta aikaansaa liuoksen täydellisen selkeytymisen, kun polyelektrolyytti/pinta-aktiivinen aine -kompleksi uudelleenliukenee. Uudelleenliukeneminen estyy, jos polymeerin varaustiheys on hyvin korkea.



KUVA 10. Kationisen polymeerin ja anionisen pinta-aktiivisen aineen välinen vuorovaikutus. Yhtenäinen viiva on hypoteettinen puhtaan pinta-aktiivisen aineen pintajännitys/konsentraatio -käyrä ja katkoviiva vastaava käyrä kationisen polymeerin kanssa (37).

#### 5.4 Uudelleenliukeneminen

Kompleksinmuodostuminen estyy, jos polyelektrolyytti/vastakkaisesti varautunut pinta-aktiivinen aine -liuokseen lisätään ylimäärin pinta-aktiivista ainetta tai suuri määrä suolaa (37,49,54,55). Sitä suolakonsentraatiota, missä assosioitumista ei enää tapahdu, kutsutaan kriittiseksi elektrolyyttikonsentraatioksi (CEC). CEC riippuu pinta-aktiivisen aineen hiiliketjun pituudesta sekä pinta-aktiivisen aineen ja polyelektrolyytin konsentraatiosta.

Korkeissa pinta-aktiivisen aineen konsentraatioissa polymeeriryhmien määrä miselliä kohti vähenee ja samalla viskositeetti laskee (37,49,54,55). Samanlainen vaikutus on

havaittu suurilla suolapitoisuuksilla. Uudelleenliukenemistapahtumaa ei voi kuvata yksiselitteisesti, koska tunnetaan useita erilaisia uudelleenliukenemismekanismeja systeemistä riippuen (56). Yleisimmin tunnetussa teoriassa uudelleenliukeneminen aiheutuu polyelektrolyyttiin sitoutuneesta pinta-aktiivisen aineen ylimäärästä. Tämä johtaa varauksen vaihtumiseen, jolloin käänteisesti varautunut polyelektrolyytti/pinta-aktiivinen aine -kompleksi liukenee. Jos pinta-aktiivisen aineen hiiliketjun pituus kasvaa, tarvitaan korkeampi pinta-aktiivisen aineen konsentraatio aikaansaamaan uudelleenliukeneminen. Toinen mekanismi selittää pinta-aktiivisen aineen tai suolan suuren konsentraation liuoksessa heikentävän vuorovaikutuksia pinta-aktiivisen aineen ja polymeerin välillä, mikä edesauttaa uudelleenliukenemistä.

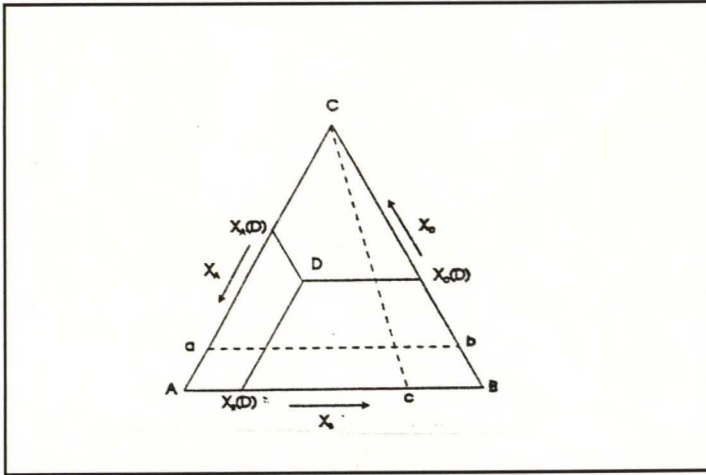
### 5.5 Faasidiagrammit

Vasta viime aikoina polymeeri/pinta-aktiivinen aine/liuotin -systeemejä on tutkittu faasidiagrammien avulla (37). Faasidiagrammista saadaan yksityiskohtaista tietoa molekyylien vuorovaikutuksista ja niihin vaikuttavista tekijöistä.

Faasierottuminen on yleinen ilmiö polyelektrolyytti/vastakkaisesti varautunut pinta-aktiivinen aine -systeemeissä (37). Kun pinta-aktiivinen aine sitoutuu polyelektrolyyttiin, se johtaa muodostuneen kompleksin kokonaisvarauksen pienenemiseen ja faasierottumiseen. Tällainen faasierottuminen on voimakkaasti riippuvainen polyelektrolyytin konsentraatiosta.

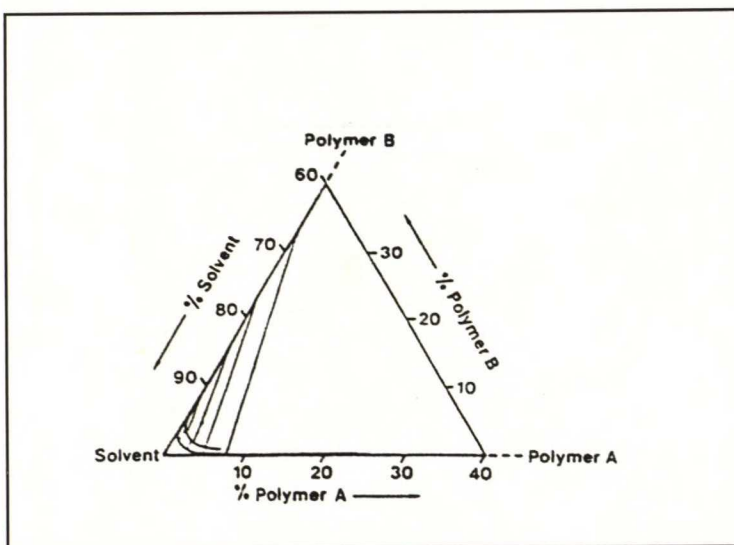
Kolmionmuotoisessa faasidiagrammissa kuvataan neljän komponentin faasitasapainoa vakio lämpötilassa ja -paineessa (37,39,56). Jokainen systeemiin kuuluva komponentti, tässä tapauksessa polymeeri, pinta-aktiivinen aine ja vesi, muodostavat yhden kulman (kuva 11). Jokaisen komponentin konsentraatio voidaan lukea pisteestä D. Komponenttien A ja B konsentraatiosuhde on vakio katkoviivalla C-c.





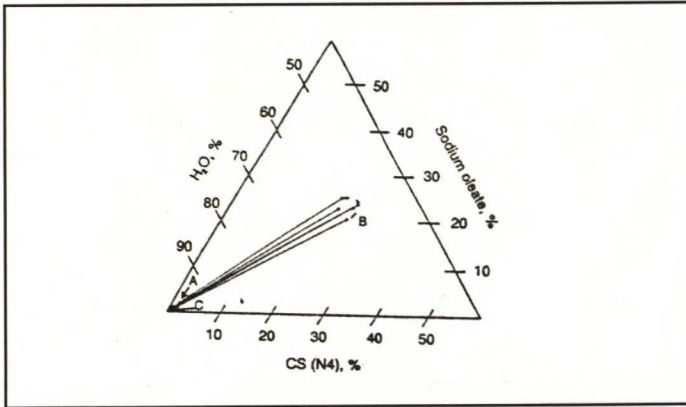
KUVA 11. Kolmionmuotoinen faasidiagrammi (39).

Veden ja kahden pinta-aktiivisen aineen sekä veden ja kahden polymeerin väliset vuorovaikutukset ovat erilaisia (37,49). Kaksi pinta-aktiivista ainetta sekoittuu helposti keskenään ja ne muodostavat vesiliuoksessa seka-aggregaatteja. Sen sijaan kahden neutraalisti varautuneen polymeerimolekyylin välillä vallitsee vain heikko entrooppinen vuorovaikutus eikä polymeerimolekyylit sekoitu keskenään (kuva 12). Tällöin on kyse dissosiatiivisesta faasitasapainosta. Systeemissä erottuu kaksi liukoista faasia, joista kumpikin on kylläinen itsellään.



KUVA 12. Faasidiagrammi kahdelle neutraalisti varautuneelle polymeerille (49).





KUVA 14. KN 102 -tärkkelyksen, natriumoleaatin ja veden muodostama faasidiagrammi (58).

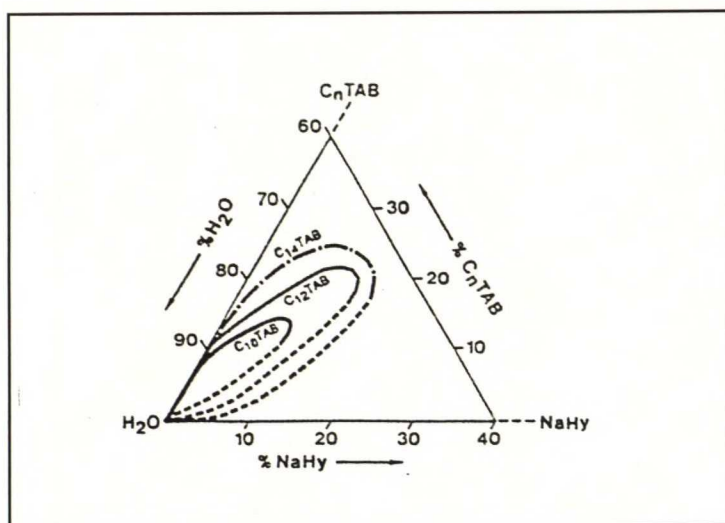
## 5.6 Polyelektrolyytin ja vastakkaisesti varautuneen pinta-aktiivisen aineen vuorovaikutukseen vaikuttavat tekijät

### 5.6.1 Pinta-aktiiviset aineet

Pinta-aktiivisella aineella on suuri vaikutus polyelektrolyytti/pinta-aktiivinen aine - systeemin vuorovaikutukseen (37,54,55,57). Vuorovaikutusta vahvistavia tekijöitä ovat pinta-aktiivisen aineen suuri hiiliketjun pituus, hiiliketjun lineaarisuus ja polaarisen pääteryhmän sijaitseminen hiiliketjun päässä.

Pinta-aktiivisen aineen hiiliketjun pidentäminen suurentaa kaksifaasialuetta faasidiagrammissa (kuva 15) (37,55). Tämä johtuu polyelektrolyytin ja pinta-aktiivisen aineen voimistuneesta attraktiosta ja pinta-aktiivisen aineen kyvystä muodostaa kooltaan suurempia misellejä.





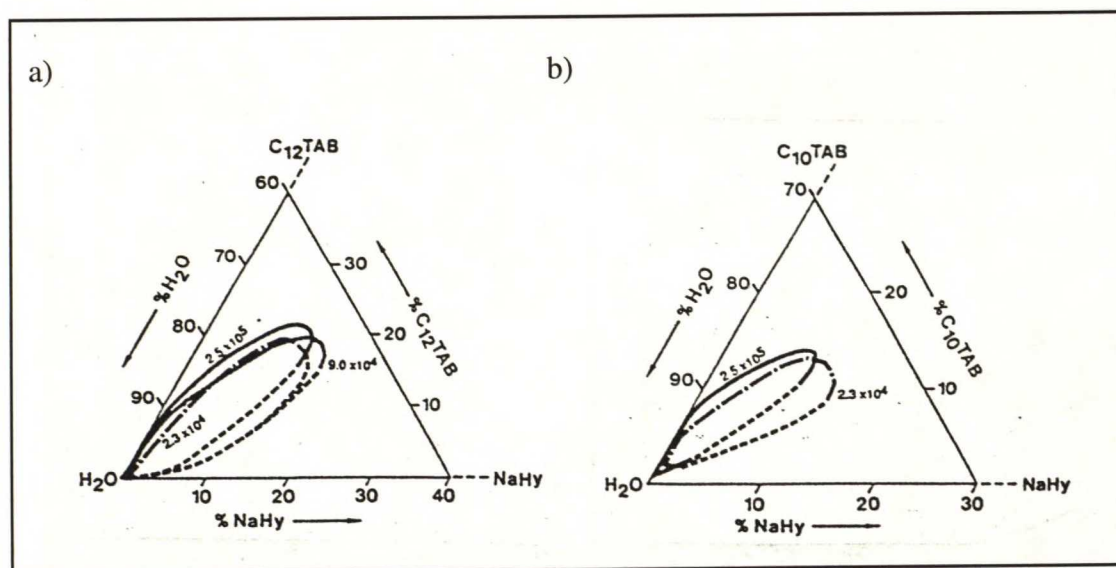
KUVA 15. Faasidiagrammien vertailu systeemeille, jotka koostuvat anionisesta polysakkaridista natriumhyaluronaatista (NaHy), vedestä ja eripituisten hiilivetyketjun omaavista kationisista pinta-aktiivisista aineista ( $c_{10}\text{TAB}$ ,  $c_{12}\text{TAB}$  ja  $c_{14}\text{TAB}$ ) (55). Käytetyn Hy:n molekyylipaino on noin  $2,5 \cdot 10^5$  kaikissa systeemeissä.

Pinta-aktiivisen aineen hiiliketjun pidentäminen kasvattaa suureiden  $\log(\text{CMC})$  ja  $\log(\text{CAC})$  eroa, mikä on osoituksena pinta-aktiivisen aineen ja polyelektrolyytin voimistuvasta vuorovaikutuksesta (37,58). Hiilivetyketjun pituuden kasvaessa polyelektrolyytin sitoutuminen miselleihin saa aikaan suuremman entropian kasvun vastaioneilla. Tällöin pinta-aktiiviset aineet, joiden hiiliketjun pituus on tietyn minimiarvon alla (pinta-aktiivisesta aineesta riippuen), eivät sitoudu polymeeriin.

### 5.6.2 Polymeerit

Polymeerin molekyylipainon kasvattaminen aiheuttaa korkeamman uudelleenliukenemiskonsentraation ja korkeamman kriittisen elektrolyyttikonsentraation (CEC) (55). Tämä selittyy eri molekyylipainoisten polyelektrolyyttien erilaisista entropiavaikutuksista. Polymeerin molekyylipainon lisääminen suosii siten konsentroidun faasin muodostumista.

Kuvissa 16a ja 16b on esitetty polymeerin molekyylipainon vaikutus faasidiagrammeina. Polymeerin molekyylipainon vähentäminen siirtää kaksifaasialuetta hieman oikealle (55). Toinen kuvista havaittava seikka on, että kaksifaasialue ei merkittävästi pienene vaikka pinta-aktiivisen aineen hiiliketju pienenee kahden hiiliatomin verran. Kumpaankaan tekijään ei vielä osata antaa selitystä.

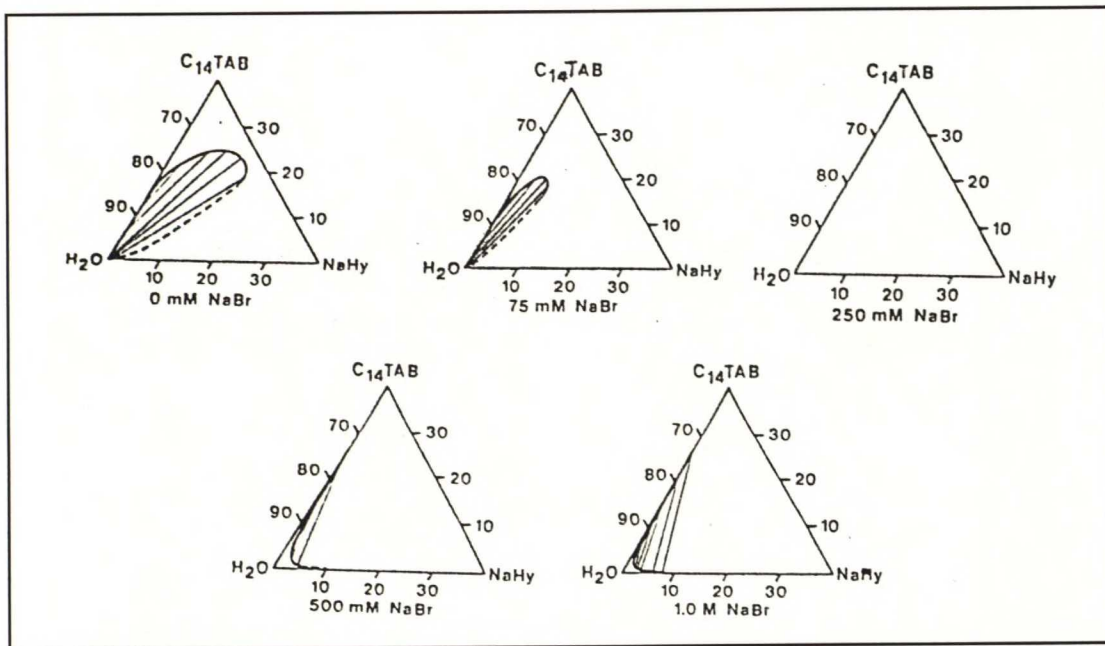


KUVA 16. Anionisen polymeerin  $\text{NaHy}:n$ , kationisen pinta-aktiivisen aineen a)  $c_{12}\text{TAB}:n$  ja b)  $c_{10}\text{TAB}:n$  sekä veden faasidiagrammi polymeerin eri molekyylipainoissa (55).

Lineaarisen polymeerin varaustiheyden kasvattaminen saa aikaan voimakkaampia vuorovaikutuksia polymeerin ja vastakkaisesti varautuneen pinta-aktiivisen aineen välillä (37). Tietyn varaustiheyden omaavalla polyelektrolyytillä kriittinen assosioitumiskonsentraatio (CAC) voi silti vaihdella huomattavasti, sillä muutkin kuin sähköstaattiset voimat vaikuttavat vuorovaikutukseen. Esim. erityyppiset varatut ryhmät, hydrofobisten ryhmien läsnäolo, polymeerirakenteen joustavuus ja vastaionit muuttavat vuorovaikutusta.

### 5.6.3 Elektrolyyttipitoisuus

Suolan lisäys kasvattaa kriittistä assosioitumiskonsentraatiota (CAC), jolloin polyelektrolyytin ja pinta-aktiivisen aineen välinen vuorovaikutus heikkenee (37,53,59). Mitä korkeampi on suolan valenssi, sitä enemmän CAC kasvaa. Suolan vaikutus polyelektrolyytti/pinta-aktiivinen aine -komplekseissa on päinvastainen kuin misellisysteemeissä, joissa stabilisoituminen tapahtuu CMC:ta alentamalla. Korkeammissa suolakonsentraatioissa tämä dominoi myös polyelektrolyytti/pinta-aktiivinen aine -tapauksia. Suolan vaikutus on siten kaksitahoinen; (1) se vähentää polyelektrolyytin ja pinta-aktiivisen aineen välistä sähköstaattista vuorovaikutusta, ja (2) se stabiloi pinta-aktiivisen aineen aggregaatteja. Ensimmäinen mekanismi dominoi alhaisissa ionivahvuuksissa, kun taas korkeammissa ionivahvuuksissa jälkimmäinen mekanismi on vallitseva.



KUVA 17. Suolan vaikutus systeemille  $\text{NaHy}$ - $\text{C}_{14}\text{TAB}$ - $\text{H}_2\text{O}$  faasidiagrammeina kuvattuna (37).

Faasidiagrammissa kuvattuna suolan lisäys nähdään kaksifaasialueen pienenemisenä (37,46) (kuva 17). Jos suolaa lisätään riittävästi, saavutetaan kriittinen elektrolyyttikon-



sentraatio (CEC) ja kaksifaasialueen erottuminen estyy kokonaan. Korkeissa suolakonsentraatioissa (0,5-1,0 M NaCl), missä sähköstaattiset vuorovaikutukset ovat lähes kokonaan estyneet, faasikäyttäytyminen on samankaltainen kuin kahden neutraalisti varautuneen polymeerin ja veden tapauksessa (kuva 12)

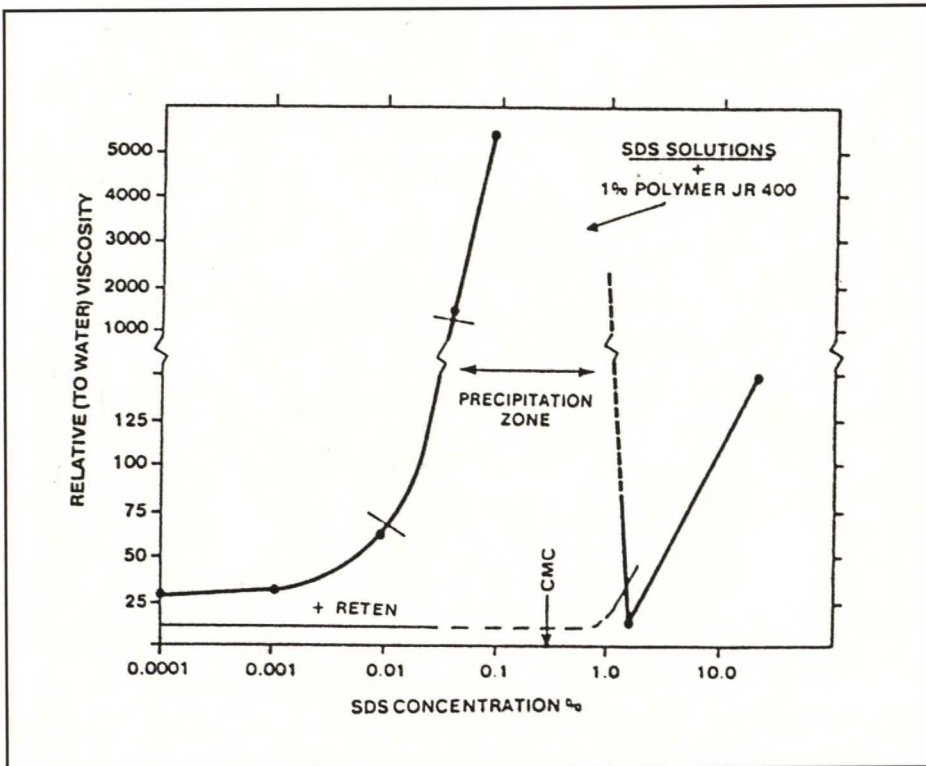
## 6 GEELINMUODOSTUS

Tärkeimpiä tekijöitä käytännön kannalta polyelektrolyytti/pinta-aktiivinen aine -systeemeissä on viskositeetin muutos ja reologian hallinta (37). Mm. pinta-aktiivisen aineen ja polymeerin konsentraatiot ja suhde, suolapitoisuus ja lämpötila aiheuttavat muutoksia liuosten ominaisuuksissa, jolloin näitä tekijöitä voidaankin käyttää hyväksi reologian hallinnassa. Kun polyelektrolyyttiliuokseen lisätään pieniä määriä pinta-aktiivista ainetta, polyelektrolyytti painuu kasaan ja liuoksen viskositeetti laskee. Pinta-aktiivista ainetta edelleen lisättäessä polymeeriketjut sitoutuvat miselleihin, jolloin muodostuu verkosto. Ko-operatiivisen sitoutumisen seurauksena erottuu makroskooppisesti kaksi faasia (49,56,57). Saostuma muodostuu läpinäkyväksi, korkeaviskoottiseksi faasiksi, jota kutsutaan geeliksi. Laimeamman, myös kirkkaan faasin, viskositeetti on lähellä puhdasta vettä. Ylimäärä pinta-aktiivista ainetta aiheuttaa viskositeetin laskun, koska jokainen polymeeri on kyllästetty pinta-aktiivisella aineella ja verkostoa yhdistävien liittymäkoh-  
tien muodostuminen on vähemmän todennäköistä.

### 6.1 Geelien reologia

Konsentroidun geelifaasin reologiset ominaisuudet vaihtelevat suuresti riippuen polymeeristä, pinta-aktiivisesta aineesta ja reaktio-olosuhteista (57). Useimmiten viskoottisia ominaisuuksia on tutkittu natriumdodekyylisulfaatin (SDS) ja kahden kationisen polyelektrolyytin, selluloosaeetterin (polymeeri JR) ja synteettisen vinyylipolymeerin (polymeeri Reten), avulla (37,52,60). Polymeerien käyttäytymisessä voidaan havaita

selviä eroavaisuuksia vastakkaisesti varautunutta pinta-aktiivista ainetta lisättäessä (kuva 18). 1 % Reten-polymeeriliuokseen SDS:a lisättäessä viskositeetti pysyy lähes vakiona päinvastoin kuin 1 % JR-polymeeriliuoksessa, jossa viskositeetti kasvaa yli 200-kertaiseksi. Vastaavissa olosuhteissa 0,1 % JR-polymeeriliuoksen viskositeetti laskee jonkin verran. SDS:n sitoutuminen taipuisaan ja pallomaiseen vinyylipolyelektrolyyttiin johtaa molekyylien sisäisiin vuorovaikutuksiin, jolloin konformaatiomuutokset ovat vähäisiä. Yhteen polymeermolekyyliin voi kiinnittyä useita pinta-aktiivisia molekyyliä, jolloin muodostuu tiivis molekyylien yhteenliittymä.



KUVA 18. 1 % polymeeri JR 400:n ja 1 % polymeeri Reten 220:n suhteellinen viskositeetti SDS-konsentraation funktiona (53).

Korkeissa kationisen selluloosan konsentraatioissa vuorovaikutukset ovat molekyylien välisiä ja matalissa molekyylien sisäisiä (37,52). 1 % JR-polymeeriliuoksissa viskositeetin voimakas nousu SDS:n funktiona selittyy pinta-aktiivisten alkyyliketjujen assosiaa-

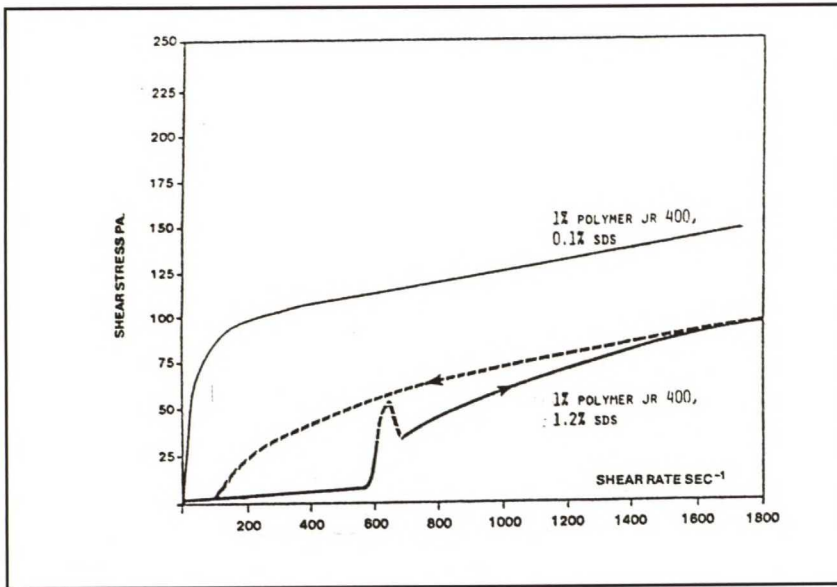
tiosta erillisiin polymeerimolekyyleihin, jolloin syntyy korkeamolekyyllipainoinen saostuma (kuva 18).

0,1 % JR-polymeeri -liuokseen SDS:a lisättäessä viskositeetti jää alhaisemmaksi kuin vastaavilla 1 % polymeeriliuoksella (37,52). Esisaostumisalueella eli alhaisissa pinta-aktiivisen aineen konsentraatioissa viskositeetin aleneminen johtuu sekä polymeerien varaustiheyden alenemisesta pinta-aktiivisten molekyyliden sitoutumisen seurauksena että molekyyliden sisäisten sitoutumisten aiheuttamista konformaatiomuutoksista. Polymeerikonsentraatio on ilmeisesti liian alhainen pinta-aktiivisten molekyyliden assosioitumiseen erillisiin polymeerimolekyyleihin.

#### *6.1.1 Reologian mittaus*

Geelimäinen rakenne on herkkä mekaanisille leikkausvoimille, mikä ilmenee esim. Haaken viskosimetrillä tehdyillä mittauksilla 1 % JR-polymeeri / 0,1 % SDS -liuos -systeemeissä (kuva 19) (37,52,60). Alhaisilla leikkausnopeuksilla ( $25 \text{ s}^{-1}$  saakka) systeemillä on korkea viskositeetti ja se on Newtoniaalinen. Tämän jälkeen systeemi on leikkausoheneva, kunnes leikkausnopeudessa noin  $400 \text{ s}^{-1}$  se muuttuu jälleen Newtoniaaliseksi. Yli  $400 \text{ s}^{-1}$  leikkausnopeuksilla energia on riittävä rikkomaan molekyyliden väliset assosioitumissidokset, mikä ilmenee viskositeetin alentumisena. Vastaavan systeemin jälkisaostumisalueella (suuremmissa SDS-konsentraatioissa; 1 % JR-polymeeri / 1,2 % SDS) systeemi on leikkauspaksuneva ja siinä esiintyy suuri hystereesisilmukka. Syynä tähän on SDS-misellien ja polymeeriketjujen monimutkainen, tiivis yhteenliittymä alhaisissa viskositeeteissa, kun taas korkeammissa viskositeeteissa rakenne on löyhempi ja avonaisempi leikkausvoimista johtuen.





KUVA 19. Leikkausjännitys leikkauksenopeuden funktiona systeemeissä 1 % polymeeri JR / 0,1 % SDS ja 1 % polymeeri JR / 1,2 % SDS (53).

Uudelleenliukenemisalueen rajalla 1 % JR-polymeeri -systeemin viskositeetti laskee jyrkästi ja 1 % SDS:a käytettäessä se on alhaisempi kuin puhtaassa polymeeriliuoksessa (37,52,60). Reten-polymeeri -systeemissä viskositeetissa havaitaan vähäinen nousu. JR-polymeeriin kiinnittyneitä pinta-aktiivisia molekyyliaggregaatteja on liuoksessa jo ennen CMC-pistettä. Leikkausvoimat aikaansaavat polymeeriketjujen avautumista pinta-aktiivisten misellien ympäriltä, jolloin suhteellisen suurikokoiseen kationiseen polymeeriin kiinnittyneet pinta-aktiiviset aineet antavat koko rakenteelle negatiivisen varauksen. Tämän seurauksena viskositeetti laskee, koska uusien sidoskohtien syntyminen on epätodennäköistä.

## 6.2 Geelien karakterisointimenetelmiä

Geelejä voidaan karakterisoida useilla tekniikoilla, joita ovat esim. dynaaminen ja staattinen valon sironta, reologia, johtokyky, diffuusio ja fluoresenssi (37). Valon sironnalla on saatu yhdenmukaisia tuloksia lämpötilan vaikutuksesta geelin rakentamiseen. Laimeiden liuosten polymeeriketjujen kiertyminen kasvaa lämpötilan noustessa,

jolloin geelin elastisuus paranee. Vahvemmissa liuoksissa lämpötilan nostaminen aiheuttaa rakenteellisia muutoksia geeliverkostossa. Pinta-aktiivisia aineita sitoutuu enemmän polymereeriin lämpötilan kohotessa, mikä on havaittu johtokykymäärittäyksillä ja pinta-aktiivisten aineiden aktiivisuusmäärittäyksillä pinta-aktiivisille aineille herkillä elektrodeilla. Diffuusio-, johtokyky- ja fluoresenssimittaukset osoittavat misellien ionisoitumisasteen kasvavan lämpötilan mukana, jolloin polymeerin ja pinta-aktiivisen aineen välinen assosioituminen lisääntyy.

## 7 KIRJALLISUUSOSAN YHTEENVETO

Pakkausten aiheuttamien ympäristörasitusten vähentämiseksi ja jätteiden määrän pienentämiseksi etsitään uusia keinoja. Pakkausten ja pakkausmateriaalien kierrätettävyyden lisäämisen ohella biohajoavat pakkausmateriaalit saattavat olla yksi mahdollisuus. Biohajoavilla muoveilla tarkoitetaan yleisesti muoveja, jotka hajoavat mikrobien tai kosteuden vaikutuksesta haitattomiksi pienimolekyylisiksi yhdisteiksi. Vuonna 1992 alkanut TEKESin biopolymeeriohjelman tavoitteena on kehittää sellaisia hajoavia tuotteita, jotka ovat myrkyttömiä ja joiden hajoavuutta pystyttäisiin säätelemään. Biohajoavien muovien kehittäminen on intensiivisen tutkimuksen kohteena. Markkinoilla on jo jonkun aikaa ollut osittain hajoavia tuotteita, mutta nyt kiinnostuksen kohteena ovat täysin hajoavat materiaalit.

Tärkkelys on potentiaalinen biohajoavien pakkausten raaka-aine. Yhdysvaltalainen Warner Lambert ja italialainen Novamont ovat tällä hetkellä kaksi suurinta tärkkelyspohjaisten muovien tuottajaa. Näiden yhtiöiden päätuotteiden, Novonin ja Mater-Bin, tärkkelyspitoisuudet vaihtelevat 65-98 % välillä muiden komponenttien ollessa luonnontai syntettisiä polymeerejä. Markkinoilla olevia Novon-tuotteita ovat mm. munakotelot, erilaiset pikaruokapakkaukset sekä pakkausten suoja- ja täytemateriaalit. Pakkauskalvoja ei vielä ole tarjolla. Mater-Bi -tuotteita on valmistettu vasta kokeellisesti joihinkin erikoistuotteisiin. Kummankin muovin haittapuolena on heikko vedenkestävyys.



Tärkkelys on vilja- ja juurikasvien varastopolysakkaridi ja kahden erityyppisen glukosipolymeerin, lineaarisen amyloosin ja haarautuneen amylopektiinin seos. Amyloosi ja amylopektiini muodostavat kasveissa tärkkelysjyväsiä, osin kiteisiä partikkeleita, joiden koko ja muoto riippuvat kasvilajista. Modifioitu kationinen tärkkelys valmistetaan liittämällä osaan tärkkelysketjun glukosiyksiköistä eetterisidoksella sivuketju, joka sisältää kationisen ryhmän. Tämä on useimmiten joko tertiäärinen amino- tai kvaternäärinen ammoniumryhmä.

Pinta-aktiivisille aineille on ominaista amfifiilinen rakenne; veteen huonosti liukeneva hydrofobinen hiilivetyketju sekä hydrofiilinen ryhmä ketjun toisessa päässä. Tämänäyttypiset aineet adsorboituvat voimakkaasti veden ja muiden faasien välisiin rajapintoihin, jolloin hydrofobiset osat suuntautuvat pois päin vedestä. Kun pinta-aktiivisten aineiden konsentraatio ylittää tietyn rajan, kriittisen misellien muodostuskonsentraation (CMC), muodostuu pallomaisia aggregaatteja, misellejä. Misellien vesiliuoksissa pinta-aktiivisten aineiden hydrofiiliset ryhmät suuntautuvat ulospäin hiilivetyketjujen muodostamasta keskuksesta. Misellien muodostus johtuu pinta-aktiivisten aineiden hydrofobisten ketjujen pyrkimyksestä minimoida veden ja hiilivedyn välinen kosketus. Kriittiseen misellien muodostuskonsentraatioon vaikuttavat monet tekijät, kuten hydrofobisten ja hydrofiilisten ryhmien luonne, elektrolyyttikonsentraatio ja lämpötila.

Ionisen pinta-aktiivisen aineen sitoutuminen vastakkaisesti varautuneeseen polyelektrolyyttiin alkaa voimakkaasta attraktiosta johtuen jo paljon CMC:ta alhaisemmissa konsentraatioissa. Syynä sitoutumiseen on pinta-aktiivisen misellin sähköstaattinen stabilisoituminen. Pinta-aktiivisen aineen hiiliketjun pidentäminen ja polymeerin varaustiheyden kasvattaminen vahvistaa vuorovaikutusta polyelektrolyytin ja pinta-aktiivisen aineen välillä. Suolan lisäys nostaa kompleksinmuodostuspistettä, jolloin vuorovaikutus pinta-aktiivisen aineen ja polymeerin välillä heikkenee. Suolamäärä vaikuttaa joko vähentämällä sähköstaattisia vuorovaikutuksia alhaisissa ionikonsentraatioissa tai stabiloimalla pinta-aktiivisia aggregaatteja korkeissa ionivahvuuksissa.



Polyelektrolyytti/vastakkaisesti varautunut pinta-aktiivinen aine -kompleksin muodostuminen nostaa liuoksen viskositeettia. Varsinkin suurimolekyylipainoista polymeeriä käytettäessä tuloksena on läpinäkyvä ja jähmeä geeli, jonka ominaisuudet riippuvat voimakkaasti reaktiokomponenteista ja olosuhteista. Laimeamman, myös kirkkaan faasin, viskositeetti on lähellä puhdasta vettä. Pinta-aktiivisen aineen ylimäärä saa aikaan geelin viskositeetin laskun, koska jokainen polymeeri on kyllästetty pinta-aktiivisella aineella ja verkostoa yhdistävien liittymäkohtien muodostuminen on vähemmän todennäköistä.

## KOKEELLINEN OSA

### 8 JOHDANTO

Kokeellisen osan tavoitteena oli valmistaa katinisesta tärkkelyksestä ja pinta-aktiivisesta aineesta biohajoava ja mahdollisimman hydrofobinen paperin päällyste. Tärkkelyksestä ja pinta-aktiivisesta aineesta muodostettiin geeli, joka levitettiin sauvapäällystyksellä pohjapaperin pintaan. Geelien viskositeetteja tutkittiin reologisilla mittauksilla ja päällystettyjä papereita vesihöyryn läpäisevyyden, kontaktikulmien ja pintaenergian avulla.

Aluksi suoritettiin muutamia esikokeita, jotta saataisiin yleisluonteinen käsitys geelien ja päällystettyjen papereiden ominaisuuksiin vaikuttavista tekijöistä. Esikokeiden perusteella laadittiin kolme varsinaista koesuunnitelmaa Taguchi-menetelmällä. Alustavassa koesuunnitelmassa pyrittiin selvittämään tarkemmin esikokeiden tuloksia, kuten tärkkelyksen, pinta-aktiivisen aineen, geelin varauksen ja elektrolyyttipitoisuuden vaikutusta geelin ja päällysteen hydrofobisuuteen. Toisessa koesuunnitelmassa käytettiin pinta-aktiivisena aineena pitkäketjuista natriumerusaattia ja eri tekijöillä pyrittiin vaikuttamaan geelien viskositeetteihin. Viimeisessä koesuunnitelmassa tutkittiin hartsi- ja rasvahappojohdannaisseoksen vaikutusta pinta-aktiivisena aineena.

Koesuunnitelmien tulokset analysoitiin Taguchi-menetelmän avulla. Keskiarvo- ja S/N-vastetaulukoiden perusteella selvitettiin jokaisen tekijän vaikutuksen voimakkuus mitattuun suureeseen sekä tekijöiden optimitasot. Eri tekijöiden optimitasoista muodostettiin jokaisen koesuunnitelman lopulliset optimikokeet, jotka tehtiin tulosten tarkistamista varten.

## 9 KÄYTETYT MATERIAALIT JA MENETELMÄT

### 9.1 Käytetyt materiaalit

Seuraavissa taulukoissa on esitetty tässä työssä käytetyt tärkkelykset, pinta-aktiiviset aineet ja pohjapaperit. Tärkkelyksissä muuttujana on käytetty varaustiheyttä, koska viskositeetit ovat lähes kaikissa samansuuruiset (poikkeuksena kaksi natiivitärkkelystä ja tärkkelys KN 147 II). Erikseen on tutkittu osittain hydrofoboitua tärkkelystä RFIXBU40:tä. Pinta-aktiivisina aineina on käytetty viittä rasvahappojohdannaista, joissa muuttujina ovat ketjunpituus ja kaksoissidos ja yhtä hartsihappojohdannaista. Geelien tarttuvuutta ja päällysteen ominaisuuksia tutkittiin aluksi viidellä pohjapaperilla, joista pääasiassa on käytetty BLMF:ää ja AdCotea. Varsinaisissa Taguchi -koesuunnitelmissa päällystettiin ainoastaan AdCote-paperille.

TAULUKKO 2. Käytetyt tärkkelykset, niiden varaustiheydet ja viskositeetit.

Tärkkelys	Varaustiheys [N-%]	Viskositeetti [mPas]
Raisamyl 150	0,40	natiivi
KN 147 II	0,80	58
KN 111	2,60	32
KN 085	2,75	32
KN 091	2,79	30
KN 104	3,66	32
KN 102	3,90	32
Raifix 120	4,20	32
LKAT	4,40	natiivi
RFIXBU40	osittain hydrofoboitu	



TAULUKKO 3. Käytetyt pinta-aktiiviset aineet.

Pinta-aktiivinen aine	Ketjunpituus	Kaksoissidos
Kaliumdodekanaatti (KDoDe)	c <sub>12</sub>	ei
Natriumstearaatti (NaSte)	c <sub>18</sub>	ei
Natriumoleaatti (NaOl)	c <sub>18</sub>	on
Natriumbehenaatti (NaBe)	c <sub>22</sub>	ei
Natriumerusaatti (NaEr)	c <sub>22</sub>	on
Natriumabietaatti (NaAb)	rengasrakenteinen	

Pinta-aktiivisesta aineesta käytetään tässä diplomityössä lyhennettä PAA ja yksittäisistä pinta-aktiivisista aineista taulukossa 3 ilmoitettuja lyhenteitä.

TAULUKKO 4. Käytetyt pohjapaperit.

Pohjapaperi	Neliömassa [g/m <sup>2</sup> ]	Käsittely
BLMF	80	hapan, konekiilloitettu, valkaistu voimapaperi
AdCote	90	neutraali, ISC, pigmentti-päällystetty
BLMFxZ	80	hapan, konekiilloitettu, pinta-liimattu, valkaistu voimapaperi
BLCL	70	lievästi krepattu säckipaperi
BLUG	70	kiillottamaton säckipaperi

## 9.2 Mittausmenetelmät

Geelien valmistus ja päällystysmenetelmät on selvitetty liitteissä 1 ja 3.

### 9.2.1 Geelien reologia

Geelien ominaisuuksia tutkittiin reologisilla mittauksilla, jotka tehtiin Teknillisen korkeakoulun graafisen tekniikan laboratoriossa olevalla Bohlin Rheometer VOR -laitteella. Geeleistä mitattiin sekä staattiset että dynaamiset viskositeetit.

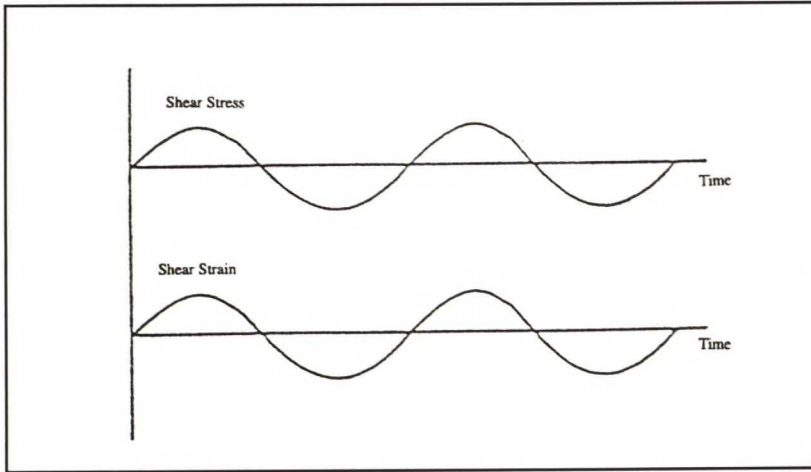
Materiaalin viskoelastisia ominaisuuksia tutkittiin käyttämällä tekniikkaa, jossa systeemiin tuotetaan siniaallon mukaisesti muuttuvaa jännitystä oskillatorin avulla (62-64). Tällöin myös aikaansaatu venymä materiaalissa noudattaa siniaaltoa. Hooken lain mukaan kiinteän aineen leikkausjännitys määritellään seuraavasti:

$$\text{Leikkausjännitys} = \text{Leikkausvenymä} * G \text{ (vakio)} \quad (6)$$

Newtonin viskositeetilaki nesteille sanoo seuraavaa:

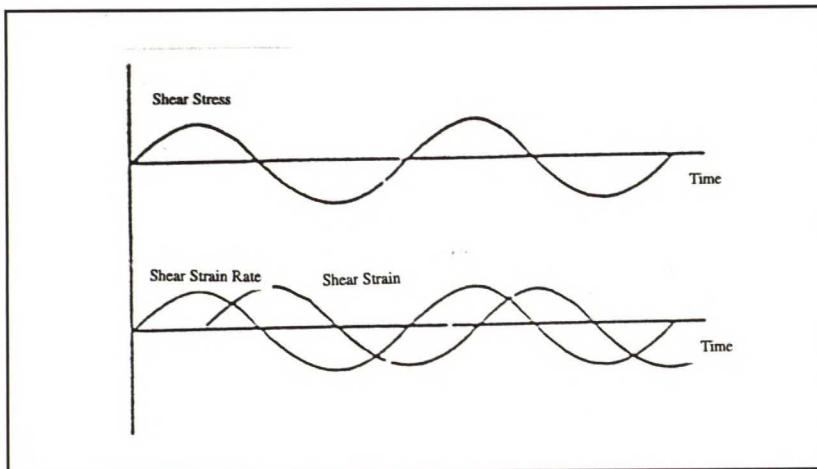
$$\text{Leikkausjännitys} = \text{Leikkauksenopeus} * \text{Viskositeetti} \text{ (vakio)} \quad (7)$$

Seuraavissa kuvissa tarkastellaan kiinteän aineen ja nesteen leikkausjännityksiä ja -venymiä siniaallon funktiona (62-64). Kiinteällä aineella venymä on suoraan suhteessa jännitykseen. Tällöin venymällä on maksimi, kun jännitys on maksimissa ja venymä on nolla, kun jännitys on nolla (kuva 20). Venymävaste on siten samassa vaiheessa jännityksen kanssa, jolloin vaihekulma on  $0^\circ$ .



KUVA 20. Kiinteän aineen venymävaste (63).

Kuvan 21 mukaan deformaationopeuskäyrä vastaa täysin jännityskäyrää, jos materiaali on viskoottinen neste (62-64). Sen sijaan deformaationopeuden muutoskäyrä eroaa deformaationopeuden käyrästä. Kun deformaationopeus on maksimissa, deformaationopeuden muutos on nolla ja kun deformaationopeus on nolla, deformaationopeuden muutos on maksimissaan. Deformaatiokäyrien resultantti on  $90^\circ$  vaiheessa jännityskäyrään nähden.



KUVA 21. Nesteen venymävaste (63).



Useimmat materiaalit ovat viskoottisen ja elastisen komponentin yhdistelmiä, jolloin mitattu vaihekulma  $0-90^\circ$  välillä (62-64). Mitä lähempänä vaihekulma on  $90^\circ$ , sitä nestemäisempi aine on.

Hooken laki yhdistää venymän ja jännityksen materiaalivakion, jota kutsutaan moduuliksi,  $G$  avulla (62-64). Värähtelytestissä jännitys ja venymä ovat jatkuvassa liikkeessä. Materiaalin kompleksinen leikkausmoduuli  $G^*$  voidaan määrittää värähtelystä hetkellisinä arvoina. Kompleksinen leikkausmoduuli, joka on jännitysamplitudin ja venymäamplitudin suhde, muodostuu elastisen ja viskoottisen komponentin summasta. Elastista moduulia ( $G'$ ) kutsutaan myös varastomoduuliksi ja viskoottista moduulia ( $G''$ ) häviömoduuliksi. Kompleksisen leikkausmoduulin yhtälö voidaan esittää seuraavalla tavalla:

$$G^* = G' + G'' \quad (8)$$

### 9.2.2 Päällystettyjen papereiden tarkastelu

Geelipäällystetyt paperit ilmastoitiin standardin SCAN-P 2:75 mukaan ja päällystemäärien laskemiseen käytettiin standardia SCAN-P 6:75. Kaikista mittauksista on laskettu 95 % luottamusvälit. Päällystettyjen papereiden hydrofobisuutta tutkittiin vesihöyryn läpäisevyyden, kosketuskulmien ja pintaenergian avulla. Vesihöyryn läpäisevyydet määritettiin standardin T448 om-89 mukaan  $23^\circ\text{C}$  lämpötilassa ja 50 % suhteellisessa kosteudessa.

Mittaustapahtumassa kuivatusaineena käytetty kalsiumkloridi laitettiin maljaan, joka suljettiin geelillä päällystetyllä koepalalla ja sijoitettiin em. ilmastointioloihin. Vesihöyryn läpäisevyys laskettiin mitta-astian painon noususta sen jälkeen, kun vakioabsorptionopeus oli saavutettu seuraavan kaavan mukaan:

$$B = \frac{24x}{Ay} \quad (9)$$

missä

x painonlisäys ajassa y (g),

y määrittäysaika (h),

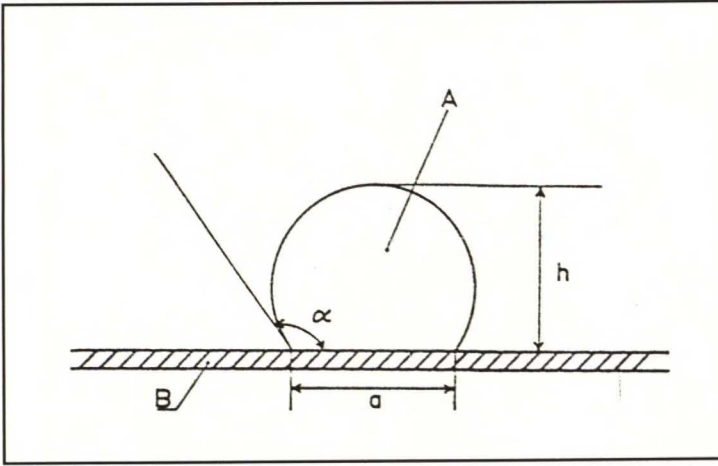
A läpäisevä pinta (m<sup>2</sup>) ja

B vesihöyryn läpäisevyys (g/m<sup>2</sup>d).

Kosketuskulmien ja pintaenergian mittaus suoritettiin standardin SCAN-P 18:66 periaatteen mukaisesti ns. "sessile drop" -menetelmällä eli näytteellä olevan pisaran sivukuvasta. Mittausaikana käytettiin 10 s ja mittausnesteinä vettä ja 1,1,2,2,-tetrabromietaania (TBE).

Geelillä päällystetyn paperinäytteen pinnalle asetettiin pieniä (~1 mm<sup>3</sup>) pisaroita ensin vedellä ja sitten TBE:llä. Pisaroiden näytteilleasettaminen ja näytteellä oleminen/imeytyminen kuvattiin videonauhalle. Kutakin koepistettä kohti kuvattiin noin 20 vesi- ja TBE-pisaraa. Tavoitteena oli, että kosketuskulmien 95 % luottamuskäly olisi ollut alle 1°.

Varsinaiset kosketuskulmien mittaukset tehtiin nauhoitetusta kuvasta. Videonauhurin nauhalaskurin avulla nauha pysäytettiin 10 s kuluttua pisaran irtoamisesta. Pysäytetty videokuva muunnettiin tietokoneruudulle, missä hiiren avulla valittiin pisaran sivukuvan koordinaatit. Nämä olivat pisaran pohjasuoran päätepisteet sekä pisaran korkein kohta (kuva 22). Koordinaattien perusteella tietokone laski kosketuskulman yhtälön 10 avulla.



KUVA 22. Kosketuskulman mittausperiaate standardin SCAN-P 18:66 mukaan;

*A* Vesipisara,

*B* paperi,

*a* pisaran kosketuspinnan halkaisija,

*h* pisaran korkeus ja

$\theta$  kosketuskulma.

$$\theta = 2\arctan(2h/a) \quad (10)$$

Kaavan 10 termit ovat samat kuin kuvassa 22 ja se perustuu siihen oletukseen, että pisara on pallosegmentin muotoinen.

Pintaenergian laskeminen on johdettu seuraavissa kaavoissa.

Kosketuskulman  $\theta$  suuruus määräytyy Youngin v. 1805 ehdottaman yhtälön mukaisesti (66):

$$\gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (11)$$

missä

$\gamma_{SL}$  kiinteän pinnan ja nesteen välinen pintaenergia,

$\gamma_{SV}$  kiinteän pinnan (ja kaasun välinen) pintaenergia ja

$\gamma_{LV}$  nesteen (ja kaasun välinen) pintaenergia.



Tässä työssä pintaenergiaa tarkastellaan koostuneena kahdesta komponentista, jotka ovat dispersiovoimista (yläindeksi d) ja poolisista voimista (yläindeksi p) johtuva komponentti. Pintaenergia esitetään näiden komponenttien summana (67):

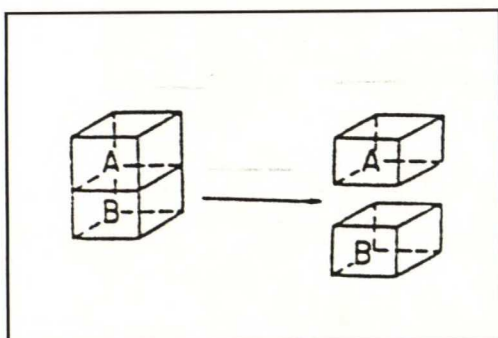
$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (12)$$

Pintaenergian poolisista voimista johtuva komponentti voidaan esittää seuraavasti (68):

$$\gamma^p = \gamma^{pd} + \gamma^{pi} + \gamma^{pv} \quad (13)$$

Yläindeksi pd viittaa dipoli-dipolivoimista johtuvaan pintaenergian poolisen komponentin osaan, pi dipoli-indusoitu dipolivoimista johtuvaan osaan ja pv vetysidoksista johtuvaan osaan (68).

Adheesiolla tarkoitetaan voimia, jotka vaikuttavat erilaisten aineiden välisen kosketuspinnan yli vastustaen erkanemista kosketuspinnan kohdalta (kuva 23) (68).



KUVA 23. Adheesion periaate (68).

Reversiibelin adheesiotyön  $W_a$  (faasit A ja B erotetaan pysyvästi toisistaan) suuruus on (69):

$$W_{a,AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (14)$$

missä

$\gamma_A$  faasin A pintaenergia,

$\gamma_B$  faasin B pintaenergia ja

$\gamma_{AB}$  faasien A ja B välisen rajapinnan pintaenergia.

Edellä esitetyn kaavan adheesiotyön termi voidaan jakaa pintaenergian (yhtälö 12) tavoin dispersio- ja poolisista voimista johtuvaan komponenttiin (69):

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - W_{AB}^d - W_{AB}^p \quad (15)$$

Adheesiotyön termeille voidaan johtaa faasien pintaenergioihin perustuva lauseke (69). Pintaenergia voidaan määrittää useilla menetelmillä, joista geometrisen ja harmonisen keskiarvon -lausekkeet perustuvat edellä esitettyihin vuorovaikutusten jakoperiaatteisiin. Tämän työn pintaenergiat on määritetty geometrisen keskiarvon menetelmällä ja sen lauseke on johdettu seuraavissa yhtälöissä. Geometrisen keskiarvon yhtälö on:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} - 2\sqrt{\gamma_A^p \gamma_B^p} \quad (16)$$

Kun tarkasteltavina faaseina on kiinteä pinta (alaindeksi S) ja neste (alaindeksi L), saadaan Youngin yhtälön (11) ja yhtälön (16) yhdistämisestä (69):

$$\gamma_L(\cos\theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (17)$$

Yhtälöstä (17) voidaan muodostaa yhtälöpari, kun tarkasteluihin otetaan mukaan kaksi nestettä, joita merkitään alaindekseillä LA ja LB (69):

$$\begin{aligned}\gamma_{LA}(\cos\theta_A + 1) &= 2(\sqrt{\gamma_S^d\gamma_{LA}^d} + \sqrt{\gamma_S^p\gamma_{LA}^p}) \\ \gamma_{LB}(\cos\theta_B + 1) &= 2(\sqrt{\gamma_S^d\gamma_{LB}^d} + \sqrt{\gamma_S^p\gamma_{LB}^p})\end{aligned}\tag{18}$$

Mittaamalla kosketuskulmat kiinteää pintaa vasten nesteillä LA ja LB voidaan pintaenergia laskea yllä olevan yhtälöparin avulla (69). Yhtälöparin tuntemattomia ovat kiinteän pinnan pintaenergian dispersio- ja poolisesta voimasta johtuvat komponentit,  $\gamma_S^d$  ja  $\gamma_S^p$ . Kosketuskulmat  $\theta_A$  ja  $\theta_B$  on saatu mittauksista ja nesteiden pintaenergian komponentit  $\gamma_L^d$  ja  $\gamma_L^p$  tunnetaan yleisesti ( $\gamma_{H_2O}^d = 21,80$  ja  $\gamma_{H_2O}^p = 51,00$  mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_{TBE}^d = 47,92$  ja  $\gamma_{TBE}^p = 1,78$  mJ/m<sup>2</sup>). Yhtälöparin ratkaisu on esitetty esimerkiksi viitteissä 65 ja 68.

## 10 KOESUUNNITELMAT

### 10.1 Esikokeet

Esikokeissa pyrittiin yleisesti selvittämään eri tekijöiden vaikutusta muodostuvan geelin ominaisuuksiin ja geelillä päällystetyn paperin hydrofobisuuteen. Muuttujina käytettiin tarkkelyksen varaustiheyttä, pinta-aktiivisen aineen ketjunpituutta ja luonnetta (rasva- tai hartsihappojohdannainen), geelin pH:ta ja varausta sekä pohjapaperia. Esikokeiden tarkoituksena oli myös tutustua tarvittaviin laitteisiin ja mittausmenetelmiin, jotta varsinaisista kokeista tulisi luotettavia ja toistettavia.



## 10.2 Taguchi-menetelmä

### 10.2.1 Yleistä

Taguchi-menetelmä on tuote- ja prosessisuunnitteluun kehitetty laadun optimointimenetelmä (70). Menetelmä on eräs tehokkaimmista hajonnan hallitsemismenetelmistä. Taguchi-menetelmä jakaantuu kolmeen päävaiheeseen, joita ovat systeemisuunnittelu, parametrisuunnittelu ja toleranssisuunnittelu. Suunnittelutermien perusajatukset vastaavat seuraaviin kysymyksiin:

Systeemisuunnittelu:	Kuinka asiakkaiden tarpeet muunnetaan systemaattisesti tuotteiden ominaisuuksiksi?
Parametrisuunnittelu:	Kuinka komponentti- ja materiaaliarvot valitaan niin, että niillä voidaan vaikuttaa ei-toivottujen vaikutusten esiintymiseen?
Toleranssisuunnittelu:	Kuinka määritetään, mitä toleranssia on tiukennettava ja mitä on löysennettävä?

Parametrisuunnittelu on Taguchi-menetelmän tärkein ja oleellisin osa (70). Perusstrategiana on määrittää suunnittelun ohjaustekijät (suunnittelutekijät) ja häiriötekijät sekä käsitellä niitä erillisinä. Tavoitteena on parametrejä muuttamalla saavuttaa maksimisuoritusarvo ja minimoida häiriön vaikutus.

Signaali-kohinasuhde (S/N-suhde) ottaa huomioon häiriöluonteiset tekijät ja sen avulla pyritään löytämään suhteelle maksimiarvo eri parametrien osalta (70). Signaali-kohinasuhde mittaa tavoitearvon ja hajonnan, jonka mitta on hävikki, välistä suhdetta logaritmisena. Taguchi käyttää tavoitearvon (keskiarvon) ja hajonnan suhdetta eikä esimerkiksi vain hajontaa, koska keskiarvo ja hajonta ovat riippuvaisia toisistaan. Signaali-kohinasuhde on suoraan sidoksissa Taguchin hävikkifunktioon. Mitä suurempi S/N-suhde on, sitä pienempi on hävikki ja sitä stabiilimpi on tutkittava ominaisuus.

Signaali-kohinasuhteita on kolme perustyyppiä, joille kaikille on omat laskukaavansa:

- 1) Suurempi on parempi
- 2) Pienempi on parempi
- 3) Tavoitearvo on paras

Ortogonaalimatriisit tarjoavat hyvän ratkaisumahdollisuuden parametrisuunnitteluun (70). Ortogonaalimatriisin käytön etuja ovat:

- 1) Tarvittavien kokeiden määrä pienenee huomattavasti
- 2) Tekijät (parametrit) on tasapainotettu niin, että jokainen tekijä on yhtäläisessä asemassa
- 3) Päätekijät on eroteltavissa
- 4) Tulos on hyvin luotettava ja se on toistettavissa

Ortogonaalisten matriisien edut tulevat erityisen hyvin esille silloin, kun tekijöitä, keskinäisvaikutuksia ja tasoja on paljon (70). Jos on esimerkiksi testattava 13 tekijän vaikutus kolmessa tasossa, vaaditaan kaikkien kombinaatioiden testaamiseen  $3^{13} = 1\,594\,322$  koetta. Ortogonaalimatriiseja käytettäessä selvittää 27:llä kokeella.

Tämän diplomityön kolme varsinaista koesuunnitelmaa on tehty Taguchin parametrisuunnittelua ja ortogonaalimatriiseja hyväksi käyttäen. Tulosten analysointiin on käytetty sekä keskiarvovastetaulukkoja että hävikkiin perustuvia S/N-vastetaulukkoja. H<sub>2</sub>O-kontaktikulmien vastetaulukot on laskettu "suurempi on parempi" -periaatteen mukaisesti ja vesihöyryn läpäisevyyksien ja pintaenergioiden vastetaulukot "pienempi on parempi" -periaatteella. Taulukoista on määritetty tekijät, jotka vaikuttavat ja tekijät jotka eivät vaikuta tutkittavaan ominaisuuteen. Lisäksi taulukoista on analysoitu optimitekijöiden ja -tasojen perusteella lopulliset optimikokeet, jotka on tehty tulosten tarkistamiseksi.

### 10.2.2 Alustavat Taguchi -kokeet

Alustavien Taguchi -kokeiden tavoitteena oli selvittää esikokeita tarkemmin tiettyjen perustekijöiden vaikutus geelien ja geeleillä päällystettyjen papereiden ominaisuuksiin. Tekijöiden tasot on valittu esikokeiden perusteella. Lyhytketjuista kaliumdodekanoaattia ei ole käytetty varsinaisissa koesuunnitelmissa lainkaan, koska se ei muodostanut hydrofobista tärkkelysgeeliä esikokeissa. Tärkkelyksiksi valittiin esikokeissa parhaat tulokset antanut KN 085 ja hieman korkeampivaraustiheyksinen KN 104. Seuraavissa taulukoissa on esitetty koesuunnitelmassa käytetyt tekijät ja niiden tasot sekä varsinainen koesuunnitelma.

TAULUKKO 5. Alustavassa Taguchi -koesuunnitelmassa käytetyt tekijät ja niiden tasot.

Tekijät / Tasot	Tärkk. varaustiheys [N-%]	PAA:n hiiliketjunpituus	PAA:n kaksoissidos	Geelin varaus	Elektrolyyttipitoisuus [M NaCl]
Taso 1	2,79	18	ei	neutraali	0
Taso 2	3,66	22	on	negatiivinen	0,02

TAULUKKO 6. Alustavien Taguchi -kokeiden koesuunnitelma

Tekijä / Koe	Tärkkel. varaustiheys	PAA:n ketjunpituus	PAA:n kaksoissidos	Geelin varaus	Elektrol. pitoisuus
Koe 1	1	1	1	1	1
Koe 2	1	1	2	2	2
Koe 3	1	1	1	2	2
Koe 4	1	2	1	1	1
Koe 5	1	2	2	1	2
Koe 6	1	2	2	2	1
Koe 7	2	1	1	1	2
Koe 8	2	1	2	1	1
Koe 9	2	1	2	2	1
Koe 10	2	2	1	2	1
Koe 11	2	2	2	1	2
Koe 12	2	2	1	2	2



### 10.2.3 Natriumerusaatti-Taguchi -kokeet

Esikokeiden ja alustavien Taguchi -kokeiden perusteella tutkittiin tarkemmin natriumerusaatin käyttöä tärkkelysgeelien pinta-aktiivisena aineena. Tärkkelys/NaEr -geelien melko korkeiden viskositeettien takia koesuunnitelman tekijöiksi valittiin viskositeettia mahdollisesti alentavat muuttujat. Esikokeiden ja alustavien Taguchi -kokeiden tuloksena määritettiin tärkkelyksen varaustiheysoptimiksi noin 2,7 %. Kyseisen tärkkelyksen ei-kaupallisuuden takia sekä natriumerusaatti- että natriumabietaatti-Taguchi -kokeissa on käytetty korkeamman varaustiheyden omaavaa KN 104 -tärkkelystä (N-% =3,66).

TAULUKKO 7. Natriumerusaattikokeissa käytetyt tekijät ja niiden tasot.

Tekijät / Tasot	Lämpötila [°C]	Poolinen liuotin [til-% 1-butanoli]	Päällystys- menetelmä
Taso 1	40	0	geelipäällystys
Taso 2	50	3,5	2-os. päällystys, vähän NaEr
Taso 3	60	7,0	2-os. päällystys, paljon NaEr

TAULUKKO 8. Natriumerusaatti-Taguchi -kokeiden koesuunnitelma.

Tekijä / Koe	Lämpötila	Poolinen liuotin	Päällystys- menetelmä
Koe 1	1	1	1
Koe 2	1	2	2
Koe 3	1	3	3
Koe 4	2	1	2
Koe 5	2	2	3
Koe 6	2	3	1
Koe 7	3	1	3
Koe 8	3	2	1
Koe 9	3	3	2

#### 10.2.4 Natriumabietaatti-Taguchi -kokeet

Esikokeiden perusteella todettiin natriumabietaatin ja rasvahappopohjaisen pinta-aktiivisen aineen seoksen muodostavan tärkkelyksen kanssa voimakkaasti hydrofobisen geelin. Koesuunnitelma laadittiin käyttäen viittä tekijää, joista kukin on kahdella tasolla. Seossuhteiksi valittiin parhaimmat ominaisuudet antaneet NaAb:PAA 2:1 ja 3:1.

TAULUKKO 9. Natriumabietaatti-Taguchi -kokeissa käytetyt tekijät ja niiden tasot.

Tekijä / Taso	Tärkk. va-raustiheys [N-%]	Pinta-aktiivinen aine	NaAb:PAA [mol:mol]	Lämpötila [°C]	Elektrolyyt-tipitoisuus [M NaCl]
Taso 1	3,66	NaOl	2:1	35	0
Taso 2	4,20	NaEr	3:1	50	0,02

TAULUKKO 10. Natriumabietaatti-Taguchi -kokeiden koesuunnitelma.

Tekijä / Koe	Tärkk. va-raustiheys	Pinta-aktiivinen aine	NaAb:PAA	Lämpötila	Elektrolyyt-tipitoisuus
Koe 1	1	1	1	1	1
Koe 2	1	1	2	2	2
Koe 3	1	2	1	2	2
Koe 4	1	2	2	1	1
Koe 5	2	1	1	1	2
Koe 6	2	1	2	2	1
Koe 7	2	2	1	2	1
Koe 8	2	2	2	1	2

## 11 TULOKSET

### 11.1 Geelien reologia

#### *11.1.1 Geelien visuaalinen tarkastelu; levittyvyys ja päällystäminen*

Geelien viskositeetit olivat Raisamyl 150 / pinta-aktiivinen aine -geeleejä lukuunottamatta korkeita. Tämä aiheutti ongelmia geelien tarttumisessa ja levittymisessä pohjapapereiden pinnalle. Päällystekerroksen paksuus ja tasaisuus vaihtelivat suuresti jopa samalla geelillä päällystetyissä näytteissä, mikä ilmenee päällystemääristä ja lasketuista 95 % luottamusväleistä (liite 4).

Geelien viskositeetit olivat voimakkaasti riippuvaisia tärkkelyksen substituutioasteesta. Varaustiheydeltään alhaiset tärkkelykset, kuten Raisamyl 150 ja KN 147 II, vaativat geelinmuodostukseen sentrifugoinnin johtuen tärkkelyksen ja pinta-aktiivisen aineen välisestä heikosta vuorovaikutuksesta. Geeleillä ei ollut tiivistä, yhtenäistä rakennetta, joten niiden levitys paperille onnistui hyvin. Päällystemäärät olivat 3-7 g/m<sup>2</sup>. Yli 4 % tyyppipitoisuuden omaavien Raifix 120 - ja LKAT- tärkkelysten muodostamien oleaatti-geelien viskositeetit olivat liian korkeita tasaisen levittymisen kannalta. Osittain hydrofoboitu tärkkelys RFIXBU40/NaOl -geelin tarttuminen pohjapaperiin oli huono ja päällystekerroksesta muodostui epätasainen ja tahmea. KN 085/NaOl -geeli oli huo- koinen, runsaasti ilmaa sisältävä, venyvä ja voimakkaasti lasiastioihin tarttuva verrattuna muihin tärkkelys/oleaattigeeleihin, jotka olivat tiiviitä, yhtenäisiä ja jäykkiä. Päällystemäärät vaihtelivat geelien viskositeettien mukaan 20-55 g/m<sup>2</sup> välillä.

Lyhytketjuisen kaliumdodekanoaatin muodostamat tärkkelysgeelit olivat selvästi viskositeetiltaan alhaisempia, venyvämpiä ja helpommin levittyviä kuin vastaavat oleaattigeelit. Matalavaraustiheyksisen KN 147 II -tärkkelyksen muodostama verkkora- kenne dodekanoaatin kanssa jää niin löyhäksi, että geeliä ei muodostunut.



Tärkkelys/natriumstearaatti -geelien valmistus ja levitys tapahtui yli 70 °C:ssa stearaatin Krafft-pisteen takia. Valmistetut geelit olivat venyviä ja joustavia eikä niiden levitys tuottanut ongelmia tasaisen päällystekerroksen saamiseksi. Päällystemäärät vaihtelivat 8-19 g/m<sup>2</sup> välillä reaktio-olosuhteista riippuen.

Pitkäketjuisten natriumerusaatti/ ja natriumbehenaatti/tärkkelysgeelien viskositeetit olivat korkeita. Näiden geelien tarttuvuus pohjapapereihin oli huono ja päällystekerros jäi epäyhtenäiseksi, laikukkaaksi ja hauraaksi. Natriumerusaattigeelien valmistus ja levitys tapahtui yli 35 °C:ssa ja natriumbehenaattigeelien yli 80 °C:ssa pinta-aktiivisten aineiden Krafft-pisteiden takia.

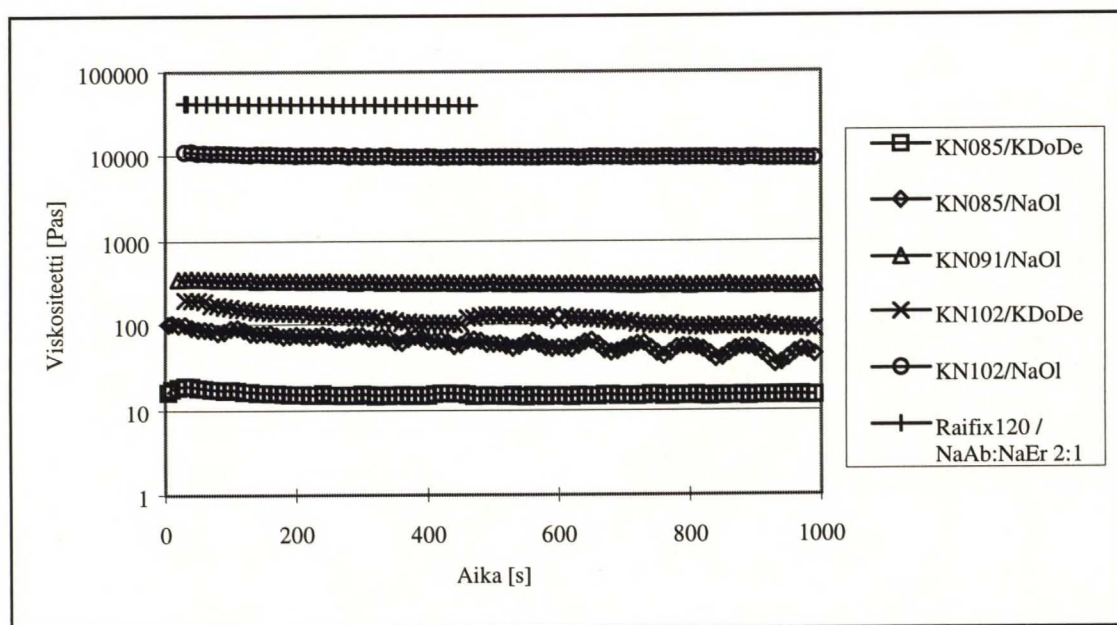
Rengasrakenteisella natriumabietaatilla oli geelien viskositeettia alentava vaikutus. Verrattaessa natriumabietaattigeeliä vastaavaan ei-abietaattigeeliin havaitaan em. systeemin viskositeetin olevan selvästi jälkimmäisen systeemin viskositeettia alhaisempi. Natriumabietaattigeeleillä päällystettyjen papereiden päällystemäärät olivat tasaisia vaihdellen 12-23 g/m<sup>2</sup> välillä näytteestä ja reaktio-olosuhteista riippuen.

Pitkäketjuisen natriumerusaatti/tärkkelys -geelien hydrofobisuusominaisuudet vaikuttivat lupaavilta, mutta päällystys geelillä ei onnistunut korkean viskositeetin takia. Viskositeetin alentamiseen kokeiltiin 1-butanolin lisäystä eri määrissä. Liuottimen lisäys tärkkelysliuokseen ennen pinta-aktiivisen aineen lisäystä alensi selvästi geelien viskositeettia, jolloin niiden levitys paperille mahdollistui. Ongelmana oli kuitenkin geelien huono tarttuvuus pohjapapereiden pintaan, jolloin päällystekerroksesta muodostui epäyhtenäinen ja hauras.

### 11.1.2 Geelien viskoottiset ominaisuudet

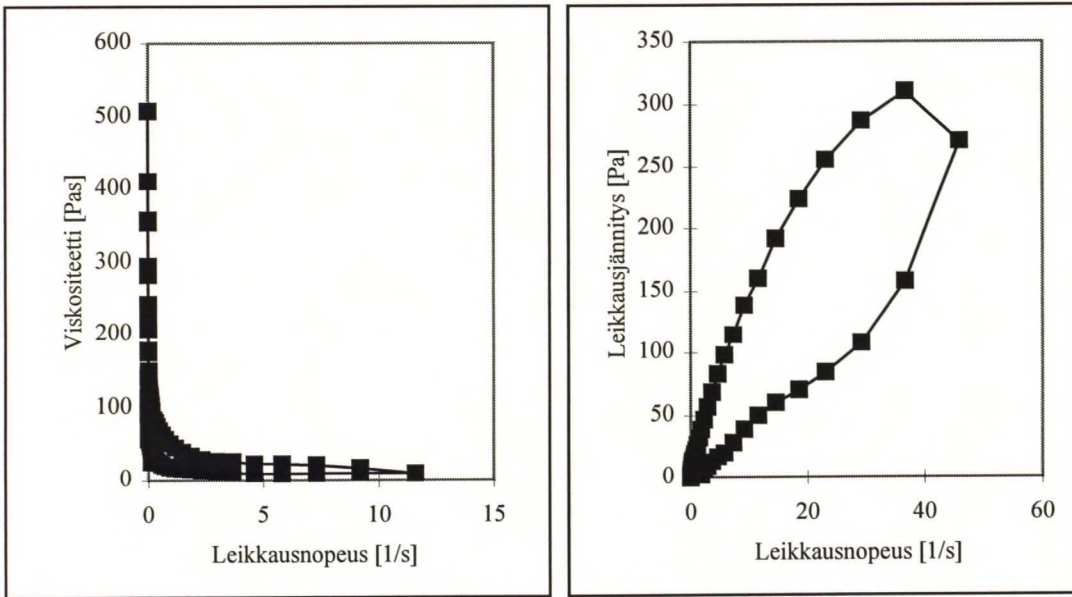
Reologiset mittaukset on tehty muutamista esikokeiden ja kahdesta natriumabietaatti-Taguchi -kokeiden geeleistä. Tavoitteena oli saada yleisluonteinen käsitys geelien reologiasta ja siihen vaikuttavista tekijöistä.

Kuvassa 24 on esitetty geelien viskositeetit ajan funktiona.



KUVA 24. Geelien viskositeetit ajan funktiona. Leikkausnopeudet vaihtelivat 0,02-1,05 l/s välillä.

Erot eri geelien viskositeettien välillä ovat suuria (kuva 24). Geelien viskositeetit ovat voimakkaasti riippuvaisia tärkkelyksen varaustiheydestä ja pinta-aktiivisen aineen ketjunpituudesta. Geelien viskositeetit nousevat sitä suuremmiksi mitä korkeampi on tärkkelyksen tyyppipitoisuus ja mitä pidempi on pinta-aktiivisen aineen hiiliketju. Geelien viskositeetti-arvot vaihtelevat noin 20-100 000 Pas välillä.



KUVA 25a. KN 085 / NaOl -geelin viskositeetti leikkausnopeuden funktiona.

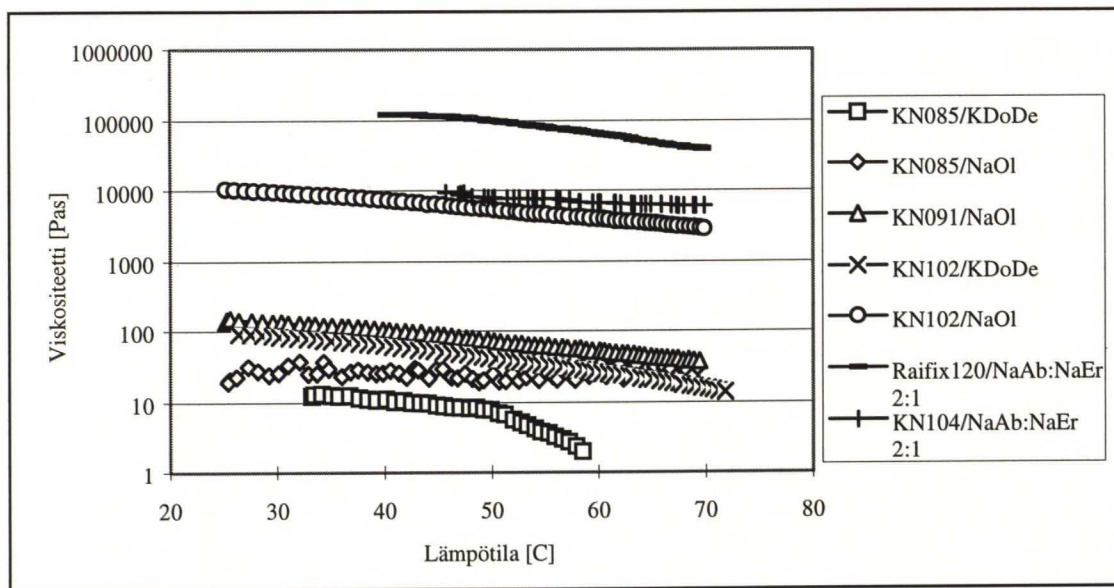
KUVA 25b. KN 102 / KDoDe -geelin leikkausjännitys leikkausnopeuden funktiona.

Geelien viskositeetit alenevat selvästi leikkausnopeuden kasvaessa, mikä osoittaa geelien olevan luonteeltaan leikkausohenevia (kuva 25). Viskositeetin voimakas pieneneminen tapahtuu jo alhaisilla leikkausnopeuden arvoilla, jonka jälkeen viskositeetti pysyy lähes vakiona leikkausnopeuden edelleen kasvaessa. Leikkausnopeuden kasvattamisen seurauksena systeemissä olevan energian määrä kasvaa. Energian määrän tultua suuremmaksi kuin tärkkelyksen ja pinta-aktiivisen aineen väliset sidosvoimat, verkoston rakenne löystyy ja viskositeetti laskee.

Geelien tiksotrooppisuus ilmenee myös kuvasta 25. Hystereesi-ilmiön seurauksena geelien viskositeetti pienenee leikkausnopeuden kasvaessa, mutta jännityksen vähentyessä viskositeetti kasvaa uudestaan. Palautuminen ei tapahdu samalla aikavälillä kuin rakenteen rikkoutuminen, mikä ilmenee kuvaajassa esiintyvistä silmukasta. Mekaanisella rasituksella on siten mahdollista vaikuttaa geelien viskositeetteihin ja myös niiden levittymiseen pohjapapereiden pintaan.



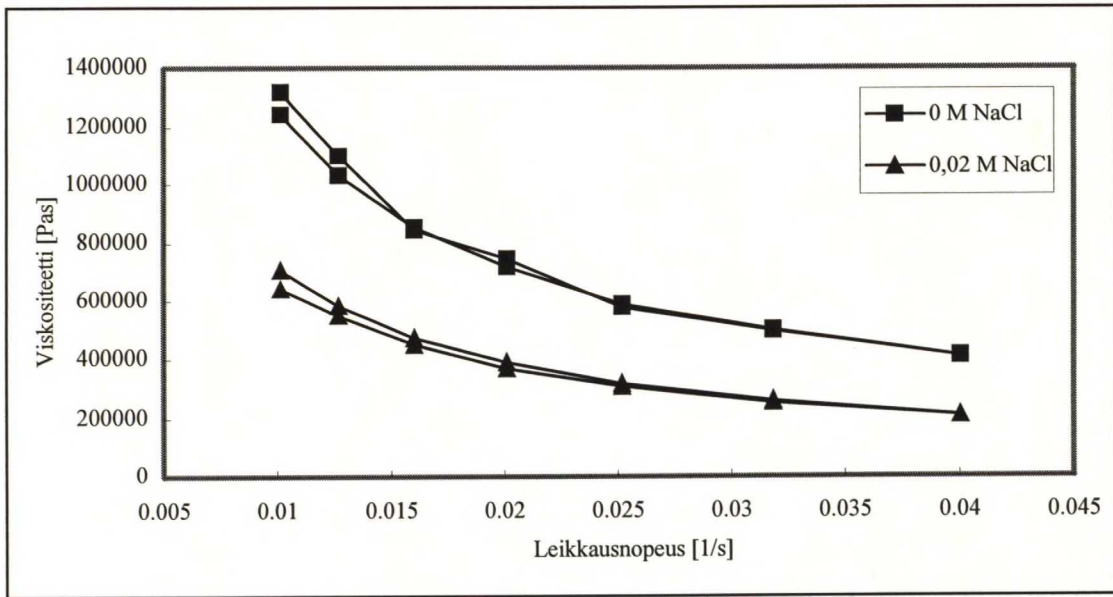
Geelien korkeiden viskositeettien takia tutkittiin eri tekijöiden mahdollisuutta vaikuttaa geelien reologiaan. Kuvassa 26 esitetään geelien viskositeetit lämpötilan funktiona.



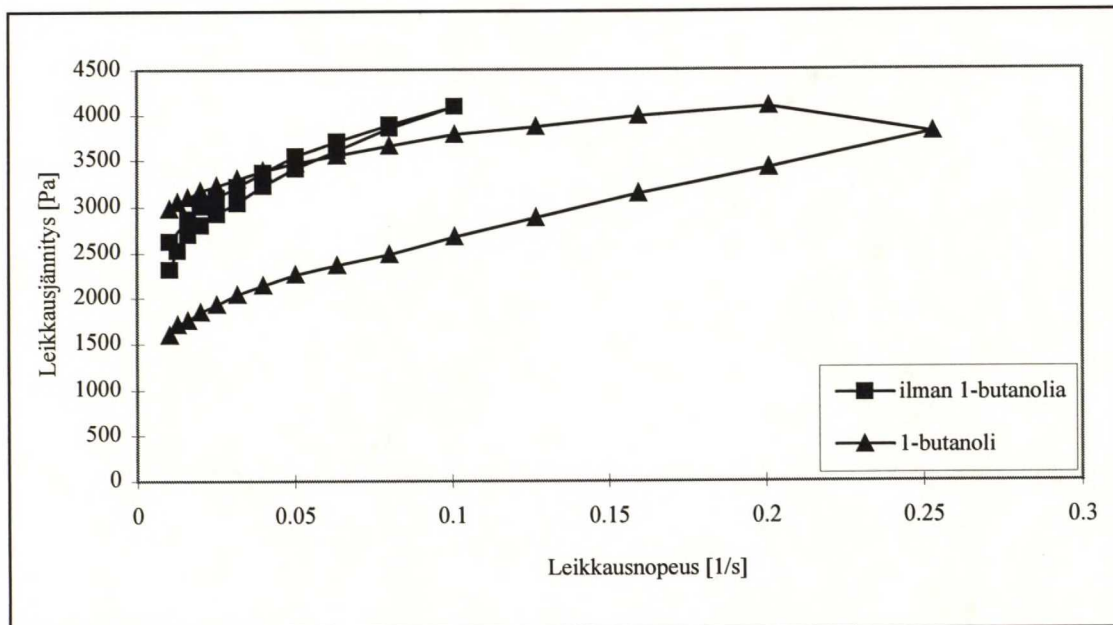
KUVA 26. Lämpötilan vaikutus geelien viskositeetteihin. Leikkausnopeudet vaihtelivat 0,02-1,05 1/s välillä.

Lämpötilan nostaminen 20 °C :sta 70 °C :een alentaa geelien viskositeetteja (kuva 26). Lämpötilalla voidaan siten vaikuttaa geelien viskositeetteihin tietyissä rajoissa. Geelien viskositeetit jäävät kuitenkin korkeiksi eikä niiden levittäminen pohjapaperille oleellisesti helpottunut korkeassa lämpötilassa.

Elektrolyyttipitoisuudella on myös mahdollista vaikuttaa geelien viskositeetteihin (kuva 27). 0,02 M suolapitoisuus alentaa geelien viskositeettia selvästi ja suolan vaikutus pysyy vakiona kaikilla leikkausnopeuksilla.



KUVA 27. Elektrolyyttipitoisuuden vaikutus KN 112/natriumdodekyylisulfaatti -geelin viskositeettiin.



KUVA 28. Liuottimen vaikutus Raifix 120 / NaAb:NaEr 2:1 -geelin viskositeettiin.

Liuottimen lisäys natriumabietaattisysteemiin alentaa geelin viskositeettia (kuva 28). Liuottimen vaikutus perustuu ionisten ryhmien reaktioihin. Osa tärkkelyksen positiiv-

visista ryhmistä neutraloituu liuottimen vaikutuksesta, jolloin anionisen pinta-aktiivisen aineen kiinnityskohdat tärkkelykseen vähenevät ja muodostuu löyhärakenteisempi verkkorakenne.

### *11.1.3 Geelien dynaamiset ominaisuudet*

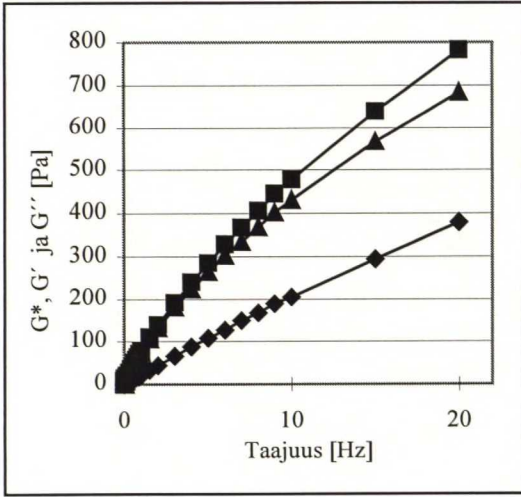
Seuraavassa kuvasarjassa on esitetty geelien viskoelastiset ominaisuudet.

Lyhytketjuisen kaliumdodekanoaatin muodostamat tärkkelysgeelit ovat viskoottisempia kuin pitkäketjuiset tärkkelys/natriumoleaattigeelit (kuvat 29a ja 29b). Kaliumdodekanoaattigeelien viskoottinen moduuli on selvästi suurempi kuin elastinen moduuli. Natriumoleaattigeelillä elastinen moduuli ylittää viskoottisen moduulin suurilla taajuuksilla, mikä on osoituksena geelin tiiviistä ja yhtenäisestä rakenteesta.

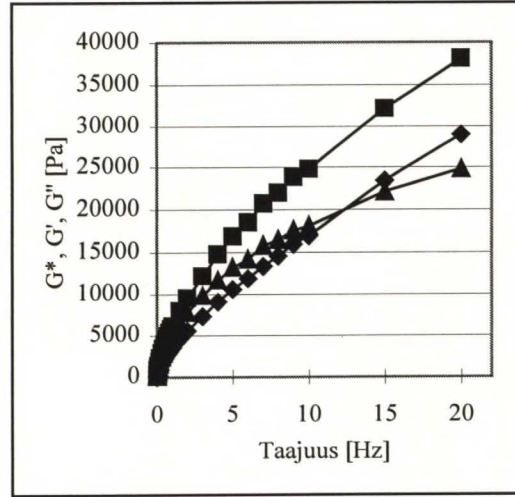
(KN 104 / NaAb:NaEr 2:1) -geelillä elastinen ja viskoottinen moduuli ovat samansuuruiset (kuva 29c). Sen sijaan (Raifix 120 / NaAb:NaEr 2:1) -geelillä elastinen moduuli ylittää viskoottisen moduulin (kuva 29d). Korkeatyyppipitoisempi tärkkelys muodostaa pitkäketjuisen natriumerusaatin kanssa rakenteeltaan jäykemmän ja tiiviimmän geelin.



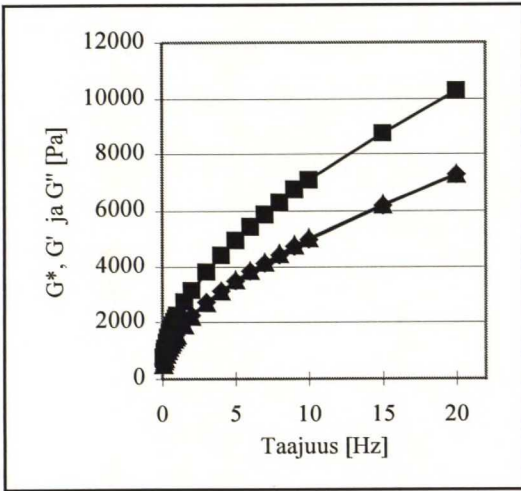
a)



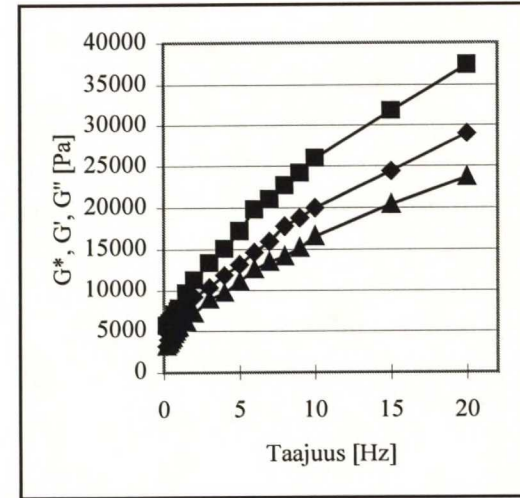
b)



c)



d)



KUVA 29. Geelien viskoelastiset ominaisuudet oskillaattorin taajuuden funktiona.

a) KN 091 / KDoDe geeli,

b) KN 102 / NaOl -geeli,

c) KN 104 / NaAb:NaEr 2:1 -geeli ja

d) Raifix 120 / NaAb:NaEr 2:1 -geeli.

## 11.2 Esikokeet

Esikokeiden tulosten tarkastelussa vesihöyryn läpäisevyydet ja pinnan hydrofobisuusominaisuudet on käsitelty erikseen omissa kappaleissaan. Tulosten perusteella on tehty alustava yhteenveto tekijöiden vaikutuksista geelien hydrofobisuuteen

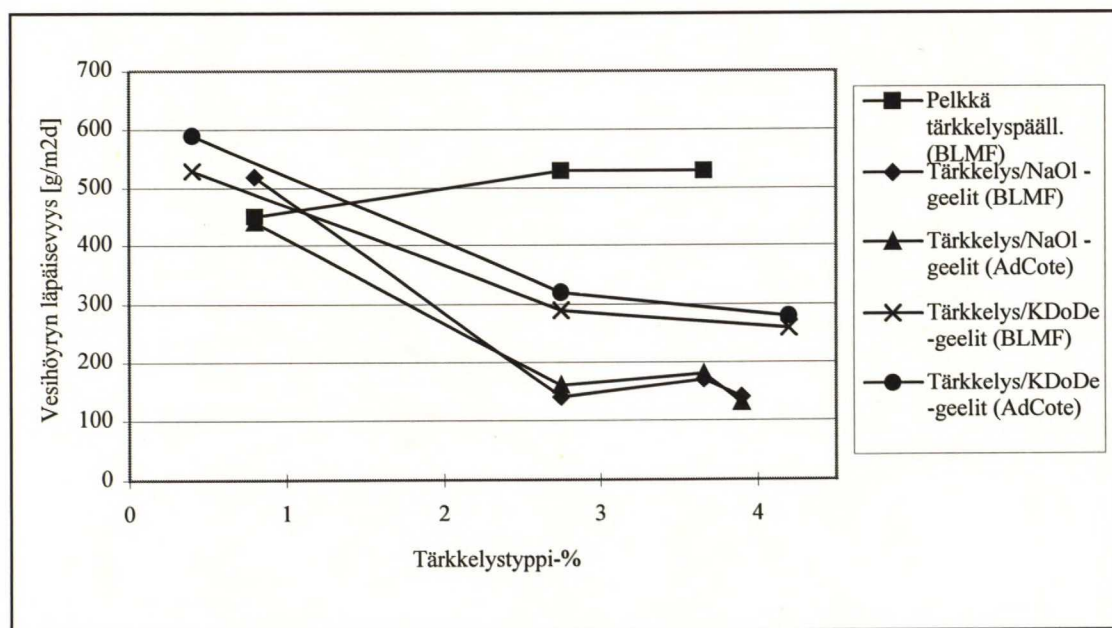
Geelit valmistettiin tavallisesti hiukan emäksisiksi eli pH 10:een. Myös neutraalin geelin valmistamista kokeiltiin, koska haluttiin testata geelin pH:n vaikutusta erityyppisten pohjapapereiden tarttuvuuteen. pH 7:ssä faasierottumista ei tapahtunut systeemissä esiintyvän karboksyylihapon takia.

### *11.2.1 Vesihöyryn läpäisevyys*

Esikokeiden alussa mitattiin pelkällä tärkkelyksellä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet. Kaikkien päällystettyjen papereiden tarkat läpäisevyysarvot on ilmoitettu liitteessä 5.

Pelkällä tärkkelyksellä päällystettyjen ja tärkkelys/pinta-aktiivinen aine -geelillä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet tärkkelyksen varaustiheyden funktiona on piirretty kuvaan 30.

Tietyt perusvaikutukset ilmenevät selvästi kuvasta 30. Pelkällä tärkkelyksellä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet ovat huomattavasti korkeampia kuin tärkkelys/pinta-aktiivinen aine -geelillä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet. Paperin tiiveysominaisuudet paranevat nimenomaan tärkkelyksen ja pinta-aktiivisen aineen muodostaman geelin eikä pelkän tärkkelyksen ansiosta.



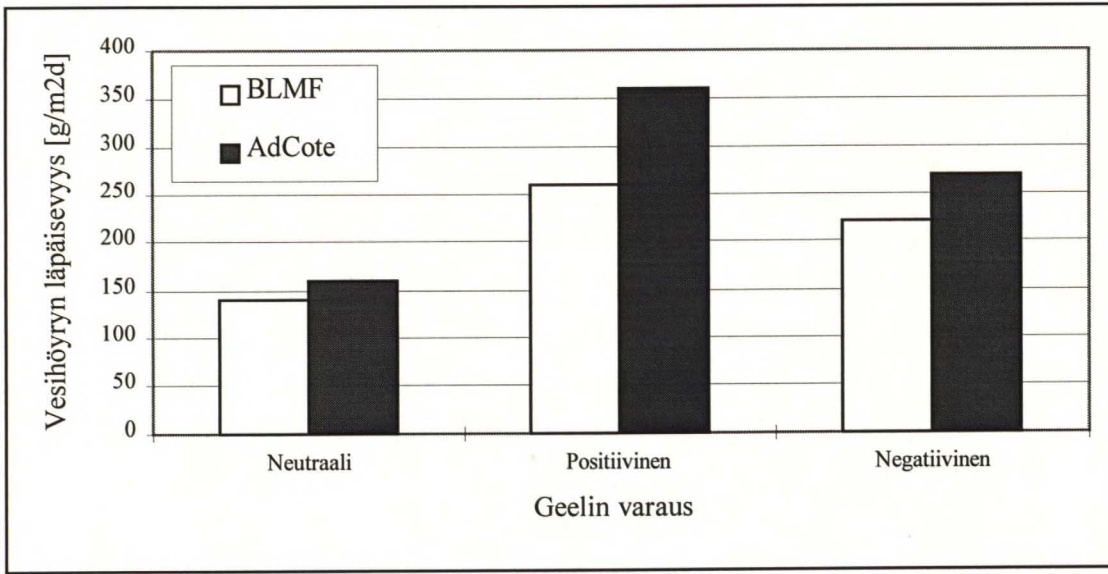
KUVA 30. Vesihöyryn läpäisevyys pelkällä tärkkelyksellä päällystetyille papereille ja tärkkelys/pinta-aktiivinen aine -geelipäällystetyille papereille tärkkelyksen varaustiheyden funktiona.

Tärkkelyksen ja pinta-aktiivisen aineen muodostama verkkorakenne voimistaa geelin hydrofobisuutta sitä enemmän mitä korkeampi on tärkkelyksen substituutioaste. Vesihöyryn läpäisevyys alenee merkittävästi tärkkelyksen tyypipitoisuuteen 2,7% asti, jonka jälkeen vaikutus tasaantuu.

Pinta-aktiivisia aineita verrattaessa havaitaan pitkäketjuisemman natriumoleaatin muodostavan tärkkelyksen kanssa vesihöyryn läpäisevyyden kannalta tiiviimmän kalvon kuin lyhytketjuinen kaliumdodekanoaatti. Pohjapapereiden vaikutus on vähäinen.

Geelin varauksen vaikutusta päällystetyn paperin hydrofobisuuteen tutkittiin lisäämällä tärkkelysliuokseen eri määriä pinta-aktiivista ainetta. Kuvassa 31 on esitetty geelin varauksen vaikutus geelillä päällystetyn paperin vesihöyryn läpäisevyyteen.





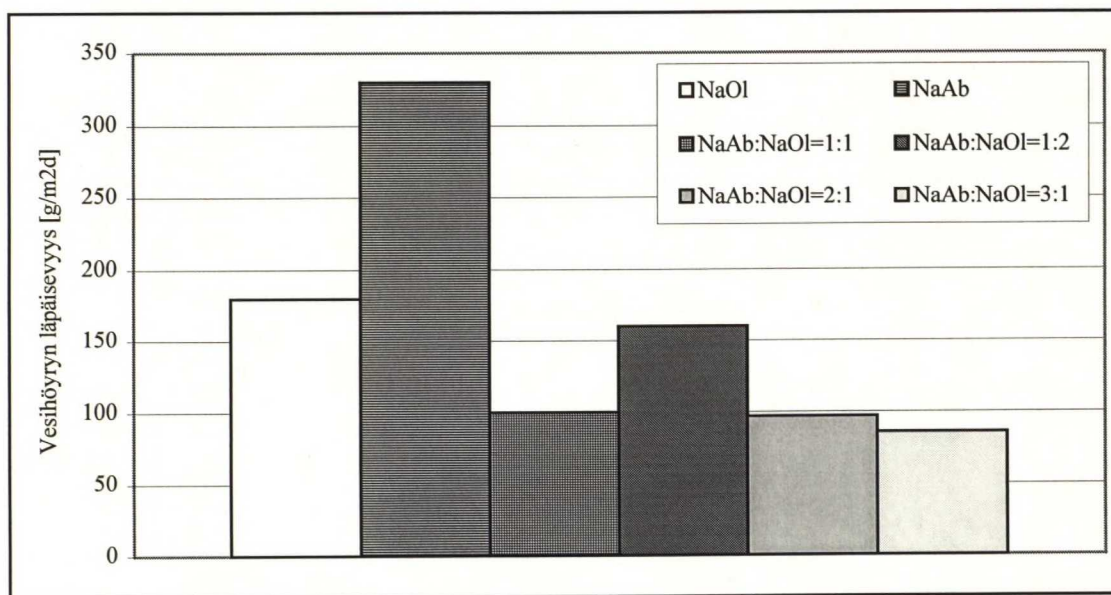
KUVA 31. Geelin varauksen vaikutus geelillä päällystetyn paperin vesihöyryn läpäisevyyteen.

Geelin varauksella on selvä vaikutus päällystetyn paperin vesihöyryn läpäisevyyteen (kuva 31). Neutraalisti varautunut geeli antaa parhaimmat vesihöyryn läpäisevyysarvot, kun taas pinta-aktiivisen aineen ali- tai ylimäärä geelissä kasvattaa vesihöyryn läpäisevyyttä. Positiivisesti varautuneessa geelissä tärkkelyksellä on vielä vapaita kohtia, johon pinta-aktiivinen aine voi sitoutua eikä geelin muodostuminen ole "täydellistä". Ylimäärä pinta-aktiivista ainetta johtaa geelin varauksen vaihtumiseen, jolloin vuorovaikutukset pinta-aktiivisen aineen ja polymerin välillä heikkenevät ja geelin hydrofobisuus laskee.

Esikokeissa tutkittiin myös osittain hydrofoboidun tärkkelyksen, RFIXBU40:n, geelinmuodostusta ja sillä päällystetyn paperin hydrofobisuusominaisuuksia. RFIXBU40/NaOl-geelin vesihöyryn läpäisevyydeksi mitattiin 130 g/m²d, joka on samaa tasoa muiden natriumoleaattigeelien vesihöyryn läpäisevyysarvojen kanssa.

Harts- ja rasvahapon natriumsuolan seoksia pinta-aktiivisena aineena kokeiltiin tärkkelyksen KN 104 (N-% = 3,66) kanssa. Natriumabietaatin ja natriumoleaatin seossuhteita muuttamalla tutkittiin hartsihappojohdannaisen vaikutusta muodostuvan geelin hydro-

fobisuuteen. Kuvassa 32 on esitetty tärkkelys/natriumabietaatti-natriumoleaatti -geelillä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet.



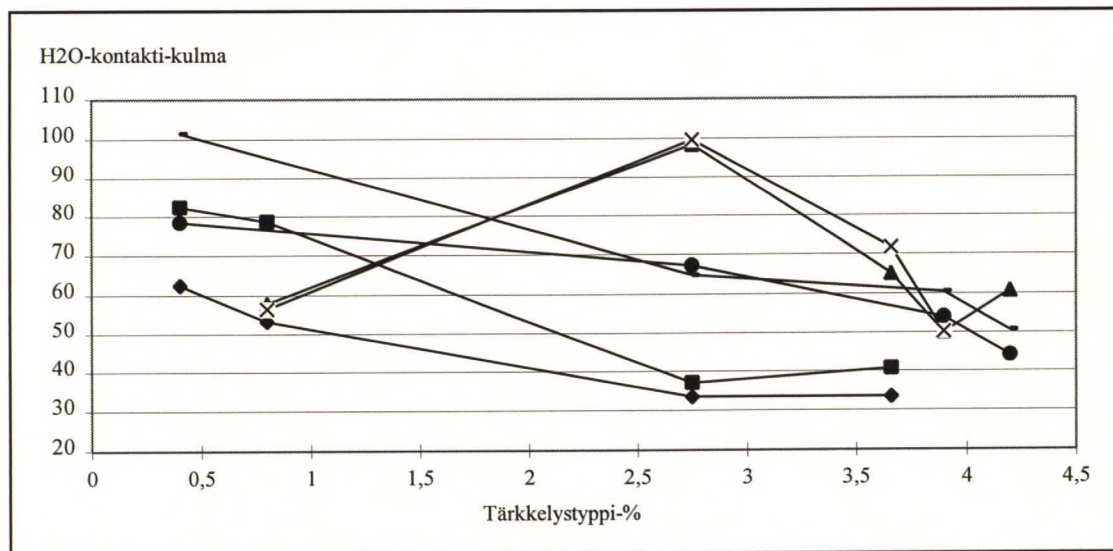
KUVA 32. Tärkkelys KN 104 / natriumabietaatti-natriumoleaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet.

Natriumabietaatin ja natriumoleaatin kaikki seossuhteet antavat paremmat läpäisevyysarvot kuin käytettäessä pelkästään natriumabietaattia tai natriumoleaattia (kuva 32). Vesihöyryn läpäisevyys alenee natriumabietaatin määrän lisääntyessä natriumoleaattiin nähden.

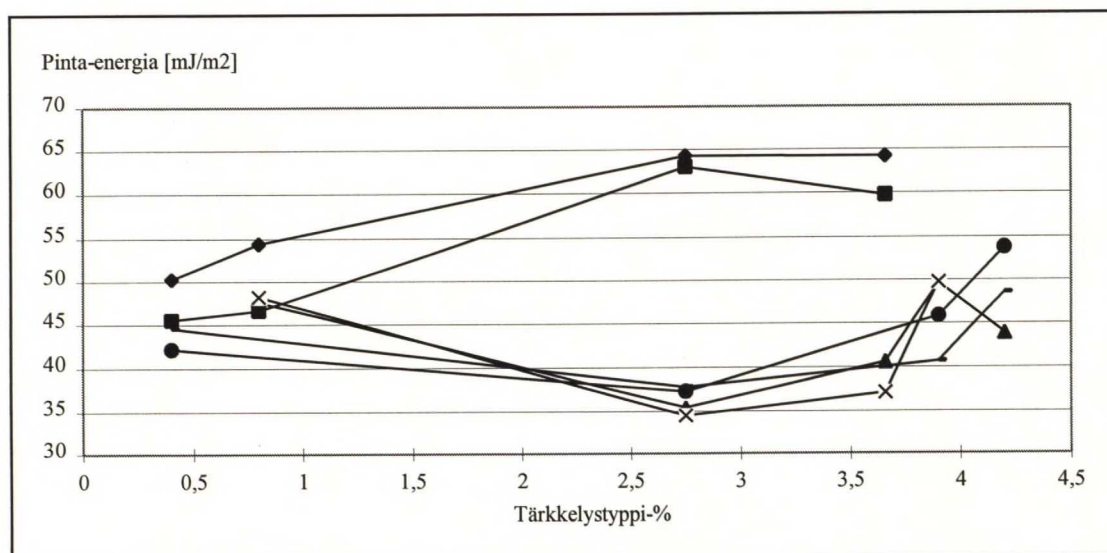
### 11.2.2 $H_2O$ -kontaktikulma ja pintaenergia

Päällystettyjen papereiden  $H_2O$ -kontaktikulmia ja pintaenergioita on käsitelty rinnakkain, koska pintaenergia-arvot on laskettu kontaktikulmamittausten avulla. Tarkat mittaus-tulokset ovat liitteessä 6. Ensin on vertailtu pelkällä tärkkelyksellä päällystettyjä paperei-ta tärkkelys/pinta-aktiivinen aine -geelillä päällystettyihin papereihin.

a)



b)



■ Pelkkä tärkk. pääll. (BLMF)  
 ▲ Tärkk./NaOI -geelipääll. (BLMF)  
 - Tärkk./KDoDe -geelipääll. (BLMF)

◆ Pelkkä tärkk. pääll. (AdCote)  
 x Tärkk./NaOI -geelipääll. (AdCote)  
 • Tärkk./KDoDe -geelipääll. (AdCote)

KUVA 33. Pelkällä tärkkelyksellä ja tärkkelys/pinta-aktiivinen aine -geeleillä päällystettyjen papereiden a) H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat ja b) pintaenergiat.



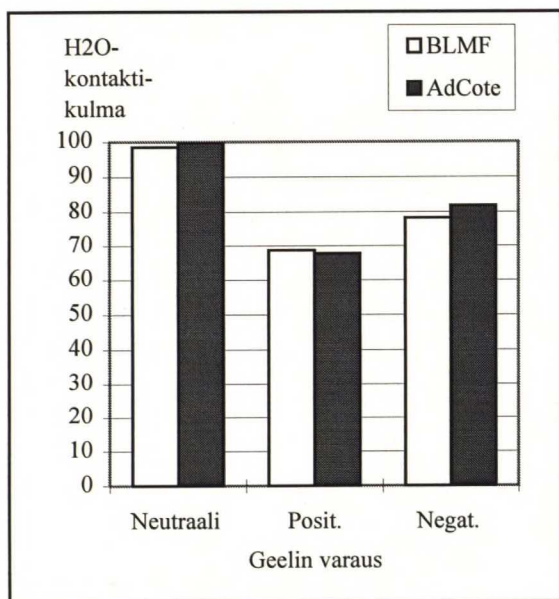
Pelkällä tärkkelyksellä päällystettyjen papereiden  $H_2O$ -kontaktikulmat ovat selvästi alhaisempia ja pintaenergiat korkeampia kuin tärkkelys/pinta-aktiivinen aine -geeleillä päällystettyjen papereiden vastaavat ominaisuudet (kuva 33). Päällysteen hydrofobisuus aiheutuu siten polymeerin ja pinta-aktiivisen aineen vuorovaikutuksen seurauksena. Pohjapapereiden vaikutus kontaktikulmiin ja pintaenergioihin on vähäinen.

Muilla kuin tärkkelys/natriumoleaatti -geelipäällystetyillä papereilla ilmenee  $H_2O$ -kontaktikulmissa laskua tärkkelyksen varaustiheyden 0,40 % jälkeen. Tämä johtuu natiivin massatärkkelyksen korkeasta viskositeetista muihin pilkottuihin tärkkelyksiin verrattuna. Tämän perusteella kokeiltiin toista natiivia tärkkelystä, joka oli korkealle kationisoitu ( $N\% = 4,40$ ). LKAT-tärkkelyksen ja natriumoleaatin muodostamalla geelillä oli kuitenkin niin korkea viskositeetti, että sen levittäminen paperille ei onnistunut.

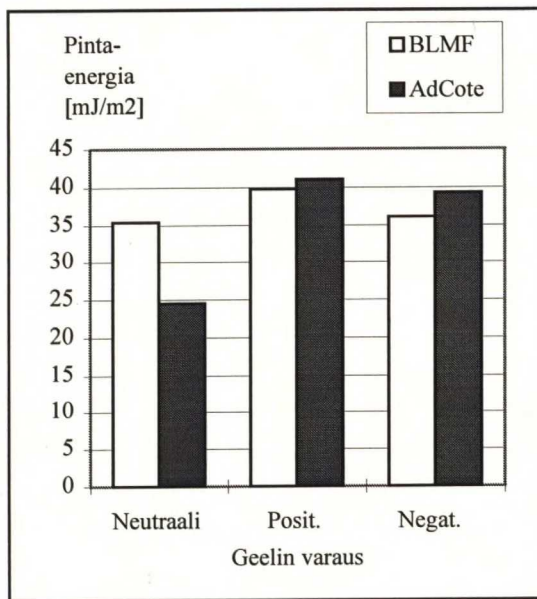
Lyhyempiketjuisen kaliumdodekanoaatin muodostaman tärkkelysgeelin  $H_2O$ -kontaktikulmat hieman laskevat tärkkelyksen varaustiheyden kasvaessa, mutta pintaenergia-arvoissa on optimi varaustiheyden 2,7 % kohdalla. Pidempiketjuisen natriumoleaatin muodostamalla tärkkelysgeelillä havaitaan vastaava optimikohta sekä  $H_2O$ -kontaktikulmissa että pintaenergioissa.

Geelin varausta tutkittiin samoin kuin vesihöyryn läpäisevyysmittauksissa. Kuvasta 34 ilmenee tärkkelyksen ja pinta-aktiivisen aineen massasuhteiden vaikutus  $H_2O$ -kontaktikulmiin ja pintaenergioihin.

Pinta-aktiivisen aineen määrällä suhteessa tärkkelyksen määrään on optimipitoisuus päällysteen hydrofobisuuden kannalta (kuva 34). Geelin neutraalipisteessä päällystetyn paperin  $H_2O$ -kontaktikulmat ovat suurimmat ja pintaenergia-arvot pienimmät. Natriumoleaatin ali- tai ylimäärä tärkkelysliuoksessa aiheuttaa polyelektrolyytin ja pinta-aktiivisen aineen muodostaman verkkorakenteen heikkenemistä, jolloin geelin hydrofobisuus laskee.



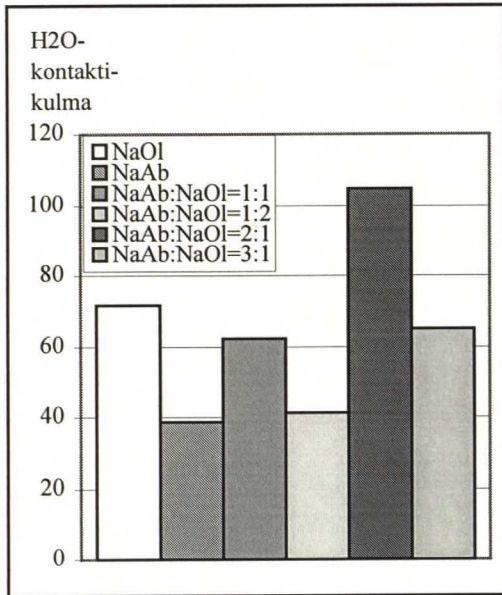
KUVA 34a. KN 085/NaOl -geelin varauksen vaikutus H<sub>2</sub>O-kontaktikulmiin.



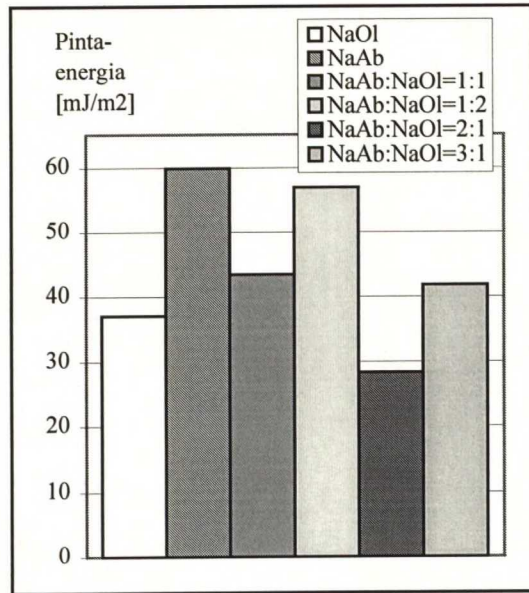
KUVA 34b. KN 085/NaOl -geelin varauksen vaikutus pintaenergioihin.

Osittain hydrofoboidun tärkkelyksen RFIXBU40:n ja natriumoleaatin muodostamalla geelillä päällystettyjen papereiden H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat ovat selvästi pienempiä ja pintaenergiat suurempia kuin muiden tärkkelys/natriumoleaatti -päällysteiden vastaavat arvot. RFIXBU40/NaOl -päällysteen H<sub>2</sub>O-kontaktikulma on noin 30° ja pintaenergia yli 60 mJ/m<sup>2</sup>, mikä osoittaa päällysteen pinnan olevan selvästi hydrofiilisen.

Natriumabietaanin vaikutus tärkkelys/natriumoleaatti -systeemin hydrofobisuuteen on esitetty kuvissa 35a ja 35b.



KUVA 35a. Tärkkelys/natriumabietaatti-natriumoleaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat.



KUVA 35b. Tärkkelys/natriumabietaatti-natriumoleaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden pintaenergiat.

Kuvista 35a ja 35b nähdään, että harsti- ja rasvahapon natriumsuolan moolisuhteella on merkitystä muodostuvan geelin hydrofobisuuteen. Pelkkää natriumabietaattia käytettäessä muodostuvan päällysteen H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat ovat melko matalia ja pintaenergiat korkeita. Jos lisätään sekä natriumabietaattia että natriumoleaattia, havaitaan H<sub>2</sub>O-kontaktikulma- ja pintaenergia-arvoissa optimi moolisuhteen 2:1 kohdalla.

### 11.2.3 Esikokeiden yhteenveto

Esikokeiden perusteella voidaan tehdä joitakin alustavia johtopäätöksiä tekijöistä, jotka vaikuttavat geelin ominaisuuksiin ja geelillä päällystetyn paperin hydrofobisuuteen. Useimpien tekijöiden vaikutus on "tarkistettu" käyttämällä niitä alustavan Taguchi-koesuunnitelman muuttujina.



Hyvin alhaisilla tärkkelyksen varaustiheyksillä polyelektrolyytin ja pinta-aktiivisen aineen väliset vuorovaikutukset ovat heikkoja eikä muodostuva geeli ole hydrofobinen. Tärkkelyksen typpipitoisuudella näyttäisi olevan optimi noin 2,7 % kohdalla, jolloin saavutetaan parhaimmat geelillä päällystetyn paperin hydrofobisuusominaisuudet. Tärkkelyksen varaustiheyden kasvaessa lisääntyy tärkkelyksen ja pinta-aktiivisen aineen välinen ristisilloittuminen. Tällöin yksi polymeeri sitoutuu useaan miselliin, jolloin muodostuu tiivisrakenteinen verkosto. Geelin hydrofobisuusominaisuudet eivät ristisilloittumisen takia parane, mutta viskositeetti nousee jyrkästi.

Pitkäketjuinen pinta-aktiivinen aine muodostaa tärkkelyksen kanssa hydrofobisemman geelin kuin lyhytketjuinen. Jatkokokeissa pinta-aktiivisina aineina on käytetty oleaattia ja vieläkin pitkäketjuisempia eruusaattia ja behenaattia, eikä lyhytketjuista dodekanoaattia ole käytetty ollenkaan.

Geelin pH vaikuttaa sen muodostumiseen. Neutraalissa pH:ssa geeliä ei syntynyt, joten kaikki geelit on siten valmistettu pH 10:ssä, jolloin karboksyylihappojen esiintyminen on vältetty. Geelin varauksen vaikutusta tutkittiin optimitärkkelyksen KN 085 avulla. Käytetyn pinta-aktiivisen aineen ali- tai ylimäärä heikentää sähköstaattisia vuorovaikutuksia, jolloin geelin hydrofobisuusominaisuudet jäävät huonommiksi kuin neutraalilla geelillä. Pohjapapereiden vaikutus geelien tarttumisen ja levittymisen sekä hydrofobisten ominaisuuksien kannalta on vähäinen, joten varsinaisissa koesuunnitelmissa on käytetty ainoastaan AdCote-paperia.

### **11.3 Automaattisella EnduPap-päällystyslaitteella suoritettut kokeet**

Muutamien geelien päällystystä kokeiltiin EnduPap-päällystyslaitteella. Tarkoituksena oli testata geelien levittyvyys ja päällystekerroksen tasaisuus laboratoriomittakaavaisella ja automaattisella sauvapäällystyslaitteella, koska geelien levittäminen käsin sauvalla ei ole 100 %:sti toistettavissa.

Seuraavassa taulukossa on esitetty EnduPapilla päällystetyt geelit.

*TAULUKKO 11. Automaattisella EnduPapilla päällystetyt geelit.*

Geeli
Raisamyl 150 / KDoDe
KN 085 / KDoDe
KN 104 / KDoDe
Raifix 120 / KDoDe
Raisamyl 150 / NaOl
KN 147 II / NaOl
KN 085 / NaOl
KN 104 / NaOl
Raifix 120 / NaOl

Päällystettävän paperin nopeus oli EnduPap-laitteessa melko suuri, koska useimmat geelit olivat melko viskoottisia eikä niiden levitys paperille olisi muuten onnistunut. Neljän geelin viskositeetit olivat liian korkeita, jotta niiden levittyminen olisi ollut mahdollista. Raifix 120 / NaOl - ja KN 104 / NaOl -gealien viskositeetit olivat niin korkeita, että niiden levitystä ei edes kokeiltu. KN 085 / NaOl -geeli oli huokoista ja venyvää, mutta geeli ei tarttunut pohjapapereihin. Raifix 120 / KDoDe -geelin päällystekerroksesta muodostui epätasainen ja paperissa oli paljon paljaita, päällystämättömiä kohtia.

Endupapilla päällystettyjen papereiden päällystemäärät olivat kauttaaltaan hieman korkeampia, mutta mittaustulokset vastaavia kuin käsin sauvalla päällystettyjen papereiden. Tämän takia tuloksia ei ole erikseen analysoitu, vaan tarkat päällystemäärät ja mittaustulokset löytyvät liitteistä 4, 5 ja 6.

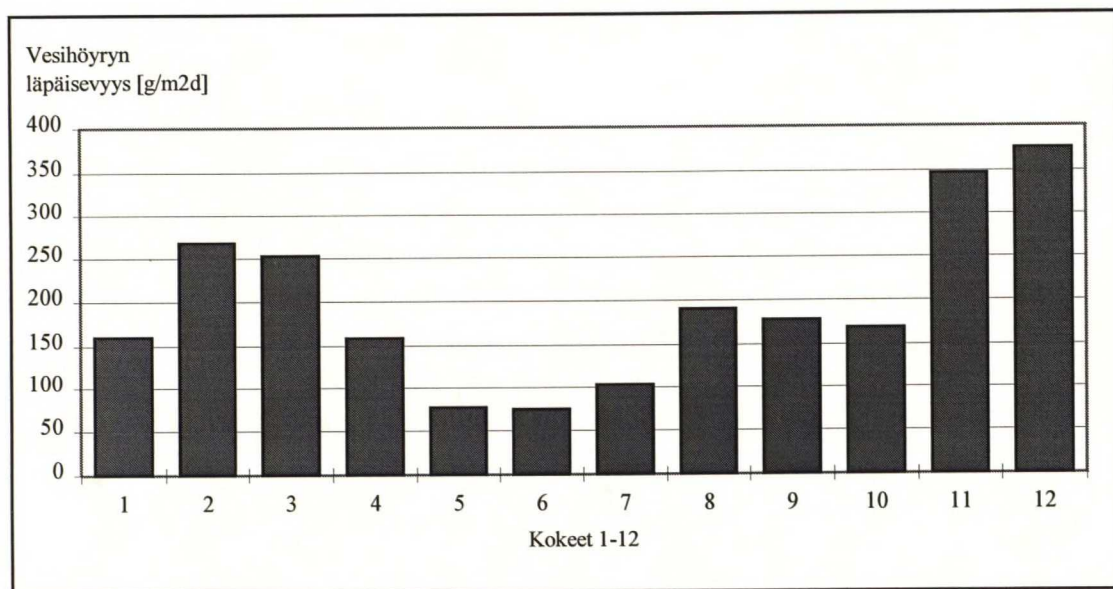
## 11.4 Alustavat Taguchi -kokeet

### 11.4.1 Mittaustulokset

Taguchi-kokeiden mittaustulokset on esitetty pylväsdiagrammeina. Vesihöyryn läpäisevyydet ja pintaominaisuudet on analysoitu erikseen, kuten esikokeissakin, ja lopuksi on tehty lyhyt yhteenveto tuloksista.

Seuraavissa kuvissa on esitetty alustavien Taguchi -kokeiden vesihöyryn läpäisevyys-,  $H_2O$ -kontaktikulma- ja pintaenergiamittaustulokset.

Vesihöyryn läpäisevyysarvot vaihtelevat suuresti eri näytteiden välillä (kuva 36). Vesihöyryn läpäisevyyteen vaikuttaa ennen kaikkea päällystekerroksen tasaisuus. Korkeaviskoottisilla geeleillä päällystettäessä päällystekerros jää epäyhtenäiseksi ja laikukkaaksi, jolloin päällystämättömien kohtien takia vesihöyryn läpäisevyys kasvaa. Tällaisten papereiden vesihöyryn läpäisevyysarvot ovat liian suuria ja tulosten vertailu on kyseenalaista.



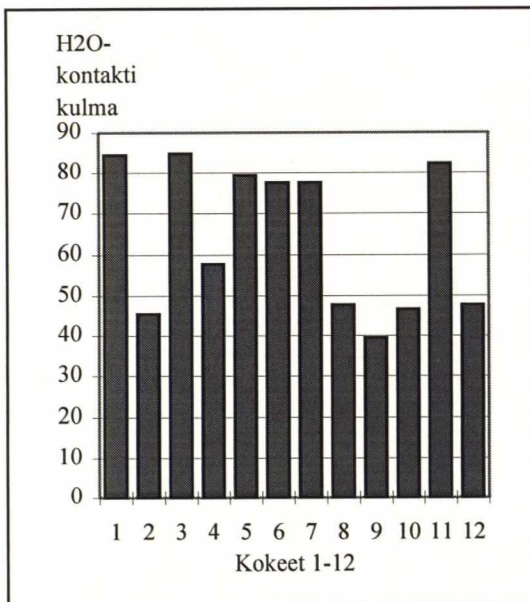
KUVA 36. Alustavien Taguchi -kokeiden vesihöyryn läpäisevyydet.



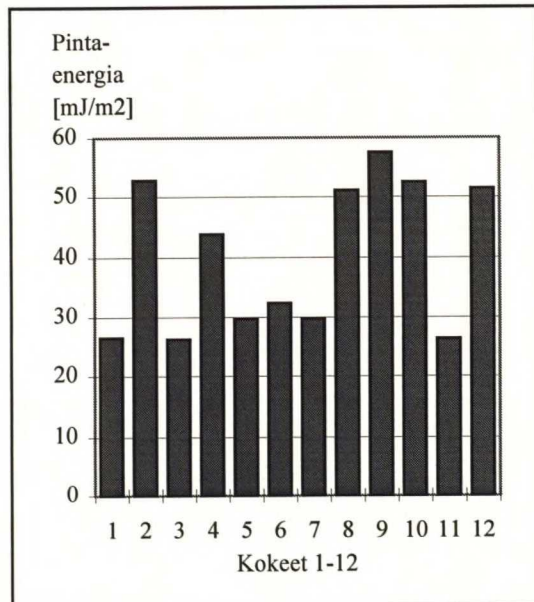
Päällystekerroksen epäyhtenäisyys havaitaan esim. kokeiden 2, 3, 11 ja 12 vesihöyryn läpäisevyyksistä, mitkä nousevat muiden kokeiden läpäisevyysarvoja huomattavasti korkeammiksi. Toisaalta taas kokeiden 5, 6 ja 7 vesihöyryn läpäisevyysarvot ovat selvästi muita kokeita alhaisempia ja suuruudeltaan 75-100 g/m<sup>2</sup>d. Näissä kokeissa on käytetty pinta-aktiivisina aineina natriumerusaattia ja natriumstearaattia.

Kuvista 37a ja 37b havaitaan kokeiden 1, 3, 5, 6, 7 ja 11 H<sub>2</sub>O-kontaktikulmien olevan korkeita. Pintaenergia-arvot ovat näillä kokeilla alle 30 mJ/m<sup>2</sup>, mikä on osoituksena päällysteiden hydrofobisuudesta. Kyseisissä kokeissa pinta-aktiivisina aineina on käytetty natriumstearaattia ja natriumerusaattia.

Kokeiden 5, 6 ja 7 sekä vesihöyryn läpäisevyys- että pintaenergia-arvot vaikuttivat lupaavilta. Näiden tulosten perusteella valittiin toiseksi jatkotutkimuskohteeksi natriumerusaatilla tehtävät kokeet. Toiseksi tutkimuskohteeksi oli valittu jo esikokeiden perusteella hartsi- ja rasvahappojohdannaisen seoksella tehtävät kokeet.



KUVA 37a. Alustavien Taguchi -kokeiden H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat.



KUVA 37b. Alustavien Taguchi -kokeiden pintaenergiat.

### 11.4.2 Tulosten analysointi Taguchi-menetelmällä

Alustavien Taguchi -kokeiden mittaustuloksista lasketut keskiarvovastetaulukot ja S/N-vastetaulukot on esitetty liitteessä 7.

Seuraavaan kahteen taulukkoon on tehty yhteenveto tekijöiden vaikutuksista ja optimikoista. Tekijöiden vaikutukset on jaoteltu eri tasojen eroavaisuuksien perusteella kolmeen luokkaan; heikko, kohtalainen ja voimakas vaikutus. Lopullinen optimikoe on eri vastetaulukoiden optimikokeiden yhteenveto. Vastetaulukoiden optimikokeiden erotessa toisistaan on yhteenvetoa tehtäessä käytetty tekijöiden vaikutusvoimakkuutta apuna. Jos pintaominaisuuksien ja vesihöyryn läpäisevyyksien optimikokeissa on selviä eroja, on lopullinen optimikoe enemmän pintaominaisuuksien kaltainen. Tämä selittyy mittausmenetelmien eroilla; vesihöyryn läpäisevyyksiin tarvitaan huomattavasti suurempi koepala kuin pintaominaisuuksien mittauksiin. Lisäksi vesihöyryn läpäisevyyksiä mitattaessa rinnakkaiskokeiden lukumäärä on huomattavasti pienempi kuin kontaktikulmia mitattaessa. Tällöin geelin viskositeetti ja päällystekerroksen tasaisuus vaikuttavat enemmän läpäisevyysarvoihin kuin pintaominaisuuksiin.

TAULUKKO 12. Alustavien Taguchi -kokeiden yhteenveto tekijöiden vaikutuksista.

Tekijä / Vastetaulukko	Tärkk. varaus raustiheys	PAA:n ket- junpituus	PAA:n 2-sidos	Geelin varaus	Elektro- lyyttipit.
H <sub>2</sub> O-kulma, keskiarvovaste	voimakas	heikko	heikko	voimakas	kohtalainen
H <sub>2</sub> O-kulma, S/N-vaste	voimakas	heikko	heikko	voimakas	kohtalainen
Pintaenergia, keskiarvovaste	voimakas	heikko	heikko	voimakas	kohtalainen
Pintaenergia, S/N-vaste	voimakas	heikko	heikko	voimakas	kohtalainen
Vesihöyryn läp keskiarvovaste	voimakas	kohtalainen	kohtalainen	voimakas	kohtalainen
Vesihöyryn läp S/N-vaste	voimakas	heikko	kohtalainen	kohtalainen	kohtalainen
YHTEENVE- TO	VOIMA- KAS	HEIKKO	HEIKKO	VOIMA- KAS	KOH- TALAI- NEN



Tietyn tekijän vaikutusvoimakkuus (heikko, kohtalainen, voimakas) eri vastetaulukkoissa on lähes vakio. Muutama eroavaisuus havaitaan pintaominaisuuksien ja vesihöyryn läpäisevyyksien välillä, mihin on osasyynä korkeaviskoottisten geelien epätasainen levittyminen pohjapaperin pinnalle.

TAULUKKO 13. Alustavien Taguchi -kokeiden yhteenveto optimikokeista.

Tekijä / vaste- taulukko	Tärkk. va- raustiheys	PAA:n ketjunpituus	PAA:n 2-sidos	Geelin varaus	Elektrol. pitoisuus
H <sub>2</sub> O-kulma, keskiarvovaste	matala	pitkä	ei	neutraali	0,02 M NaCl
H <sub>2</sub> O-kulma, S/N-vaste	matala	pitkä	ei	neutraali	0,02 M NaCl
Pintaenergia, keskiarvovaste	matala	pitkä	ei	neutraali	0,02 M NaCl
Pintaenergia, S/N-vaste	matala	pitkä	ei	neutraali	0,02 M NaCl
Vesihöyryn läp keskiarvovaste	matala	lyhyt	on	neutraali	0 M NaCl
Vesihöyryn läp S/N-vaste	matala	lyhyt	on	neutraali	0 M NaCl
OPTIMI	MATALA	PITKÄ	EI	NEUT- RAALI	0,02 M NaCl

Taulukot 12 ja 13 osoittavat, että tärkkelyksen typpipitoisuudella ja geelin varauksella on voimakas vaikutus geelillä päällystetyn paperin pintaominaisuuksiin ja vesihöyryn läpäisevyyssarvoihin. Optimitasoiksi muodostuu jo esikokeissa todetut alhainen (N-% = 2,7) tärkkelyksen varaustiheys ja neutraali geelin varaus. Elektrolyyttipitoisuuden kohtalainen vaikutus on kaksinainen; pintaominaisuuksiin suolapitoisuus vaikuttaa positiivisesti, mutta vesihöyryn läpäisevyyksiin negatiivisesti. Sen sijaan pinta-aktiivisen aineen vaikutus päällystetyn paperin hydrofobisuuteen on vähäinen.



### 11.4.3 Optimikoe

Lopullinen optimikoe on tehty taulukon 13 optimikokeen mukaisesti. Optimigeelillä päällystettyjen papereiden  $\text{H}_2\text{O}$ -kontaktikulmaksi saatiin  $74,7^\circ$ , pintaenergiaksi  $31,0 \text{ mJ/m}^2$  ja vesihöyryn läpäisevyydeksi  $640 \text{ g/m}^2\text{d}$ . Pintaominaisuudet ovat hieman huonompia kuin varsinaisessa koesuunnitelmassa mitatut arvot, vaikka pintaominaisuuksien optimikoe on täysin yhtäpitävä lopullisen optimikokeen kanssa. Eroavaisuus aiheutuu todennäköisesti pitkäketjuisen natriumbehenaatti / tärkkelys -geelin huonosta tarttuvuudesta ja levittyvyydestä pohjapaperin pinnalle. Tämä on osasyynä myös korkeaan vesihöyryn läpäisevyyteen. Vesihöyryn läpäisevyyden optimikoe eroaa lopullisesta optimikokeesta pinta-aktiivisen aineen ja elektrolyyttipitoisuuden osalta. Taguchin antama malli ilmoittaa vesihöyryn läpäisevyyden suhteen optimipinta-aktiiviseksi aineeksi lyhytketjuisen natriumoleaatin ja  $0 \text{ M}$  suolapitoisuuden, kun vastaavat tasot lopullisessa optimikokeessa ovat natriumbehenaatti ja  $0,02 \text{ M NaCl}$ . Parhaimmat yksittäiset vesihöyryn läpäisevyytulokset on saatu natriumerusaattia pinta-aktiivisena aineena käytettäessä.

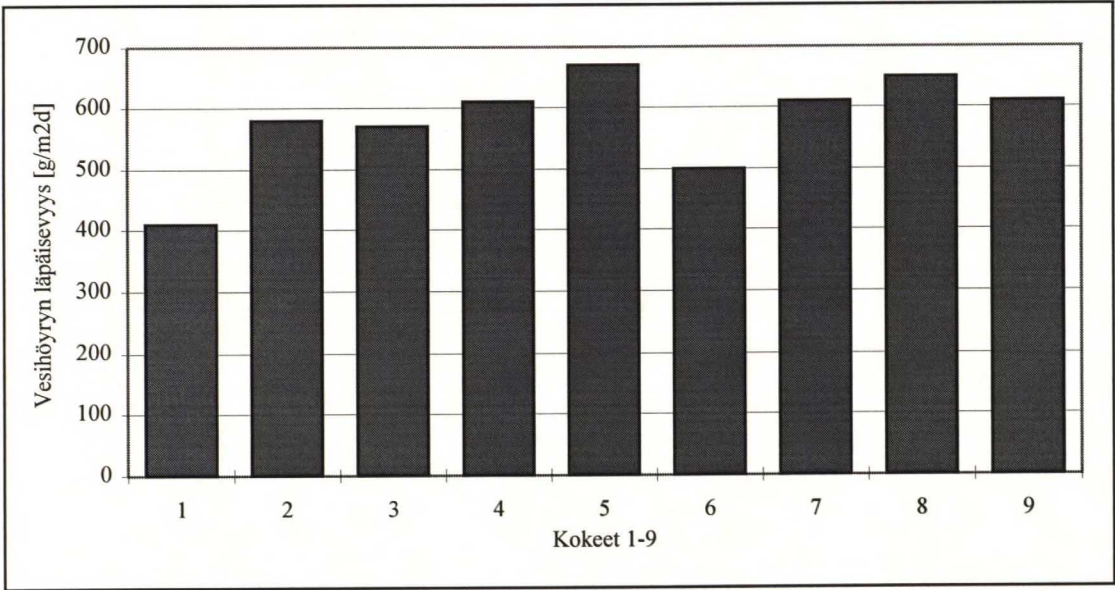
## 11.5 Natriumerusaatti-Taguchi -kokeet

### 11.5.1 Mittaustulokset

Natriumerusaattigeelien korkeiden viskositeettien takia eri tekijöillä pyrittiin tässä koesuunnitelmassa nimenomaan vaikuttamaan geelien reologiaan. Tämän vuoksi kokeiltiin myös 2-osaista päällystystä hydrofobisen pinnan aikaansaamiseksi.

Natriumerusaatti-geeleillä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet ovat korkeita (kuva 38). Korkeat läpäisevyydsarvot johtuvat korkeaviskoottisten geelien epäyhtenäisestä päällystekerroksesta. Alkoholin lisäys alentaa geelien viskositeettia, mutta niiden tarttuvuus pohjapapereihin jäi silti huonoksi. 2-osainen päällystys, missä ensin levitettiin tärkkelys ja sitten pinta-aktiivinen aine, ei muodostanut hydrofobista kalvoa.

Tähän vaikuttaa kaksi tekijää. Ensinnäkin tärkkelyksen ja pinta-aktiivisen aineen välinen kontaktiaika on hyvin lyhyt ja käsin sauvalla päällystettäessä tärkkelyskerros ehti osittain kuivua ennen kuin pinta-aktiivinen aine saatiin levitettyä tärkkelyksen päälle. Toiseksi tärkkelyksen ja pinta-aktiivisen aineen seossuhde oli vaikea arvioida oikeaksi aineita erikseen levitettäessä.

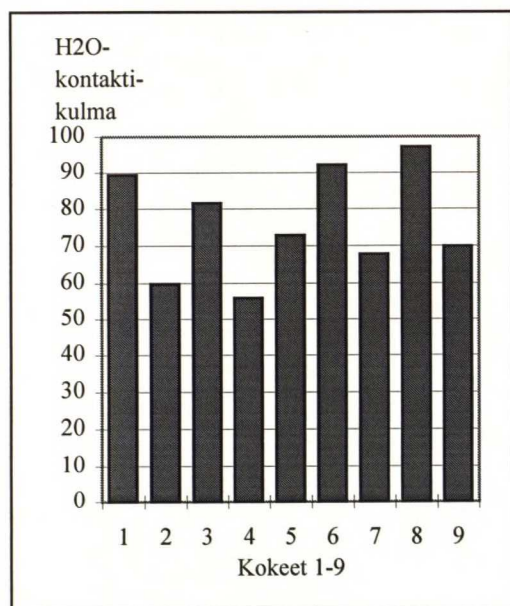


KUVA 38. Natriumerusaatti-Taguchi -kokeiden vesihöyryn läpäisevyydet

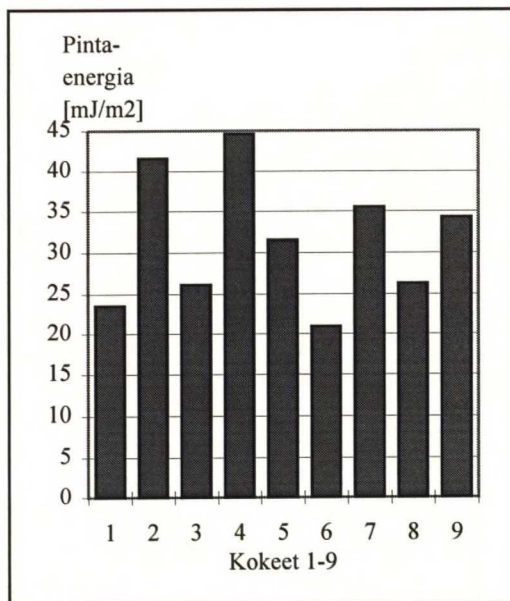
Kuvissa 39a ja 39b on esitetty rinnakkain natriumerusaatti-Taguchi -kokeiden H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat ja pintaenergiat.

Kokeiden 1, 6 ja 8 H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat ovat noin 90 ° ja pintaenergiat alle 30 mJ/m<sup>2</sup> (kuva 39). Kyseisissä kokeissa on päällystysmenetelmänä ollut geelipäällystys, jonka seurauksena pinnoista muodostuu selvästi hydrofobisia. 2-osaista päällystystä käytettäessä H<sub>2</sub>O-kulmat ovat huomattavasti pienempiä ja pintaenergiat suurempia.





KUVA 39a. Natriumerusaatti-Taguchi - kokeiden H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat.



KUVA 39b. Natriumerusaatti-Taguchi - kokeiden pintaenergiat.

#### 11.5.2 Tulosten analysointi Taguchi-menetelmällä

Natriumerusaatti-Taguchi -kokeiden keskiarvo- ja S/N-vastetaulukot on esitetty liitteessä 8. Tekijöiden vaikutukset ja optimikokeet selviävät taulukoista 14 ja 15.

Yhteenvedona taulukoista 14 ja 15 voidaan todeta, että päällystysmenetelmällä on voimakas vaikutus päällysteen ominaisuuksiin. Päällystys geelillä antaa selvästi hydrofobisen paperin pinnan ja vesihöyryn läpäisevyydetkin ovat alhaisempia 2-osaisella päällystyksellä tehtyjen kokeiden arvoihin verrattuna. Poolinen liuotin vaikuttaa kohtalaisesti mitattuihin suureisiin, joskin sen vaikutus on erilainen pinta- ja läpäisevyysominaisuuksiin. Pintaominaisuuksiin alkoholi vaikuttaa hydrofobisuutta lisäävästi, mutta läpäisevyysominaisuuksia se huonontaa. Lämpötilan vaikutus pintaominaisuuksiin on heikko, mutta vesihöyryn läpäisevyyksiin se vaikuttaa voimakkaasti. Suuret H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat saavutetaan 60 °C lämpötilassa, kun taas parhaat vesihöyryn läpäisevyydet suosivat alhaisempaa 40 °C lämpötilaa geelien valmistuksessa ja levityksessä.



TAULUKKO 14. Natriumerusaattikokeiden yhteenveto tekijöiden vaikutuksista.

Tekijä / Vaste	Lämpötila	Poolinen liuotin	Päällystysmenetelmä
H <sub>2</sub> O-kulma, keskiarvovaste	heikko	kohtalainen	voimakas
H <sub>2</sub> O-kulma, S/N-vaste	heikko	kohtalainen	voimakas
Pintaenergia, keskiarvovaste	heikko	kohtalainen	voimakas
Pintaenergia, S/N-vaste	heikko	kohtalainen	voimakas
Vesihöyryn läp. keskiarvovaste	voimakas	kohtalainen	voimakas
Vesihöyryn läp. S/N-vaste	voimakas	kohtalainen	kohtalainen
YHTEENVETO	KOHTALAINEN	KOHTALAINEN	VOIMAKAS

TAULUKKO 15. Natriumerusaattikokeiden yhteenveto optimikokeista.

Tekijä / Vaste	Lämpötila	Liuotin [1- butanoli]	Päällystysmenetelmä
H <sub>2</sub> O-kulma, keskiarvovaste	60 °C	7 %	geelipääll.
H <sub>2</sub> O-kulma, S/N-vaste	60 °C	7 %	geelipääll.
Pintaenergia, keskiarvovaste	40 °C	7 %	geelipääll.
Pintaenergia, S/N-vaste	40 °C	7 %	geelipääll.
Vesihöyryn läp. keskiarvovaste	40 °C	0 %	geelipääll.
Vesihöyryn läp. S/N-vaste	40 °C	0 %	geelipääll.
OPTIMIKOE	40 °C	7 %	GEELIPÄÄLL.

### 11.5.3 Optimikoe

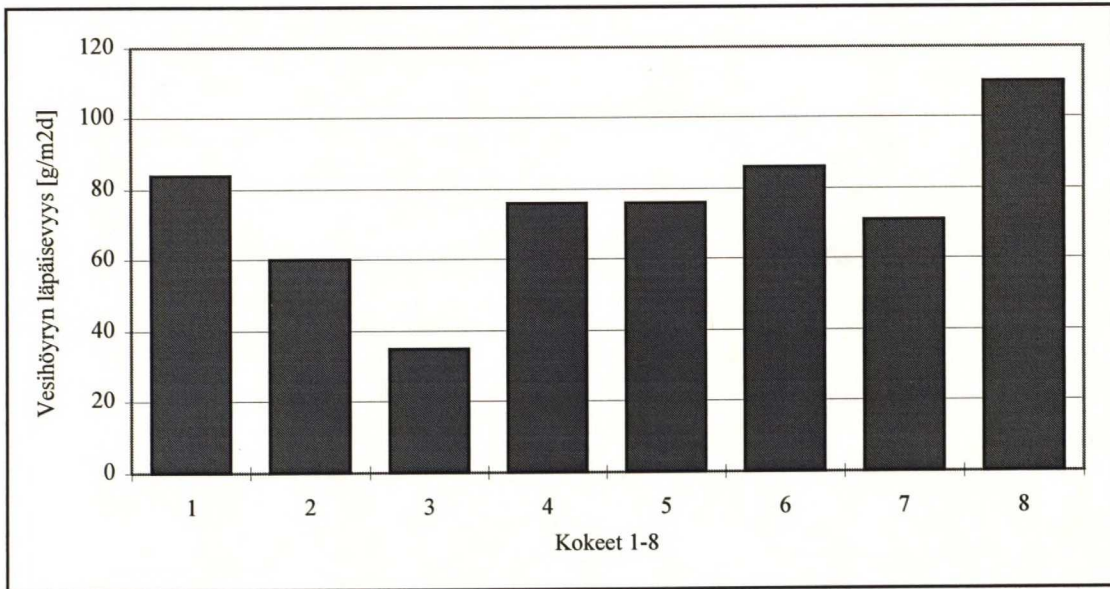
Optimikokeen tasoiksi valittiin taulukossa 15 esitetyt 40 °C lämpötila, 7 til-% 1-butanolipitoisuus ja geelipäälystys. Optimikokeen ongelmana oli jo aikaisemmin todettu geelin korkea viskositeetti ja siitä aiheutuva epäyhtenäinen ja hauras päälystekerros. Optimikokeen tuloksena saatiin H<sub>2</sub>O-kontaktikulmaksi 91,8 °, pintaenergiaksi 19,8 mJ/m<sup>2</sup> ja vesihöyryn läpäisevyydeksi 260 g/m<sup>2</sup>d.

Lopullinen optimikoe vastaa varsinaisen koesuunnitelman pintaenergialle saatua optimikoea. Tarkistuskokeesta saatu hyvin alhainen alle 20 mJ/m<sup>2</sup> pintaenergia todistaa Taguchi-menetelmän toimivuuden tulosten luotettavuuden ja toistettavuuden kannalta. Päälysteen epätasaisuuden ja suuren karheuden takia alhaisen pintaenergia-arvoon kannattaa suhtautua kriittisesti. Todennäköisesti 20 mJ/m<sup>2</sup> pintaenergia on paikallinen arvo eikä koko päälystekerros ole kauttaaltaan yhtä hydrofobinen. Optimikokeen H<sub>2</sub>O-kontaktikulmaksi saadaan lähes sama kuin varsinaisessa koesuunnitelmassa, koska optimikokeet eroavat toisistaan ainostaan heikosti vaikuttavan lämpötilan osalta. Vesihöyryn läpäisevyys on lopullisessa optimikokeessa huomattavasti alhaisempi kuin varsinaisissa kokeissa mitatut läpäisevyysarvot.

## 11.6 Natriumabietaatti-Taguchi -kokeet

### 11.6.1 Mittaustulokset

Natriumabietaattigeelit levittyivät kokeita 7 ja 8 lukuunottamatta tasaiseksi kerrokseksi paperin pinnalle, joten tulokset ovat luotettavia. Abietaattigeeleillä päälystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet on esitetty kuvassa 40.

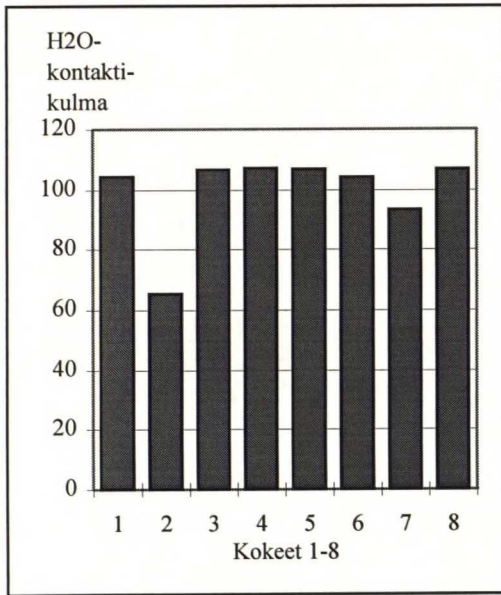


KUVA 40. Natriumabietaatti-Taguchi -kokeiden vesihöyryn läpäisevyydet.

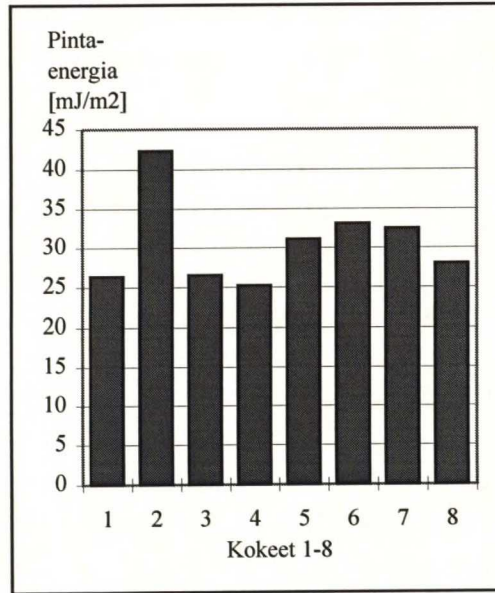
Kaikkien natriumabietaattigeleillä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet ovat alhaisia, useimpien suuruudeltaan 70-80 g/m<sup>2</sup>d (kuva 40). Poikkeuksena on koe 8, jonka läpäisevyys nousee geelin korkean viskositeetin takia hieman yli 100 g/m<sup>2</sup>d. Kaksi koetta erottuu selvästi muista; kokeen 3 vesihöyryn läpäisevyys on 35 g/m<sup>2</sup>d ja kokeen 2 alle 60 g/m<sup>2</sup>d. Perinteisten muovien, kuten HDPE:n, polyesterin ja polypropyleenin (OPP) vesihöyryn läpäisevyydet ovat vielä selvästi alhaisempia, mutta tämähetkisten biohajoavien kalvojen läpäisevyydet vaihtelevat suuresti tuotteesta riippuen (5,71). Esimerkiksi Biopol- ja Bionolle-kalvojen läpäisevyysarvot ovat suuruusluokkaa 14-26 g/m<sup>2</sup>d, kun Mater-Bi -materiaaleista valmistettujen kalvojen vesihöyryn läpäisevyyksissä on päästy ainoastaan arvoon 190 g/m<sup>2</sup>d.

Natriumabietaattikokeiden H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat ja pintaenergiat on esitetty kuvissa 41a ja 41b.





KUVA 41a. Natriumabietaatti-Ta-guchi -kokeiden H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat.



KUVA 41b. Natriumabietaatti-Ta-guchi -kokeiden pintaenergiat.

Useiden natriumabietaattigeleillä päällystettyjen papereiden pinnat ovat selvästi hydrofobisia. H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat ovat koetta 2 lukuunottamatta noin 100 ° ja useimpien kokeiden pintaenergiat ovat alle 30 mJ/m<sup>2</sup>. Eri muovien ja muovikalvojen kontaktikulmat vedelle vaihtelevat suuresti, mutta esim. polyesterin, nailonin ja Biopol-kalvon H<sub>2</sub>O-kontaktikulmiksi on mitattu 71 °, 65 ° ja 72 ° (24). Sen sijaan polyetyleenin ja PTFE:n (polytetrafluorieteeni) kontaktikulmiksi vedellä on saatu 95° ja 112°. Muovien pintaenergioista voidaan mainita esim. polyesteri 40,6, polyamidi 41,4, polyvinyylikloridi (PVC) 39,6, polyeteeni 32,4 ja PTFE 15,0 mJ/m<sup>2</sup> (72).

#### 11.6.2 Tulosten analysointi Taguchi-menetelmällä

Tulosten analysointia varten lasketut keskiarvo- ja S/N-vastetaulukot on esitetty liitteessä 9. Seuraaviin taulukoihin on koottu eri vastetaulukoista tekijöiden vaikutukset mitattuihin ominaisuuksiin ja optimikokeet.

TAULUKKO 16. Natriumabietaattikokeiden yhteenveto tekijöiden vaikutuksista.

Tekijä / Vaste	Tärkkelys	Pinta-aktiivinen aine	NaAb:PAA	Lämpötila	Elektrol. pitoisuus
H <sub>2</sub> O-kulma, keskiarvov.	kohtalainen	voimakas	kohtalainen	voimakas	kohtalainen
H <sub>2</sub> O-kulma, S/N-vaste	kohtalainen	kohtalainen	kohtalainen	voimakas	kohtalainen
Pintaenergia, keskiarvov.	heikko	voimakas	kohtalainen	voimakas	kohtalainen
Pintaenergia, S/N-vaste	heikko	voimakas	kohtalainen	voimakas	kohtalainen
Vesihöyryn läp. keskiarvovaste	voimakas	heikko	kohtalainen	voimakas	kohtalainen
Vesihöyryn läp. S/N-vaste	voimakas	heikko	kohtalainen	voimakas	kohtalainen
YHTEENVE-TO	KOHTA-LAINEN	KOHTA-LAINEN	KOHTA-LAINEN	VOIMA-KAS	KOHTA-LAINEN

TAULUKKO 17. Natriumabietaattikokeiden yhteenveto optimikokeista.

Tekijä / Vaste	Tärkkelys	Pinta-aktiivinen aine	NaAb: PAA	Lämpötila	Elektrol. pitoisuus
H <sub>2</sub> O-kulma, keskiarvovaste	Raifix 120	NaEr	2:1	35 °C	0 M NaCl
H <sub>2</sub> O-kulma, S/N-vaste	Raifix 120	NaEr	2:1	35 °C	0 M NaCl
Pintaenergia, keskiarvovaste	KN 104	NaEr	2:1	35 °C	0 M NaCl
Pintaenergia, S/N-vaste	KN 104	NaEr	2:1	35 °C	0 M NaCl
Vesihöyryn läp. keskiarvovaste	KN 104	NaEr	2:1	50 °C	0,02 M NaCl
Vesihöyryn läp. S/N-vaste	KN 104	NaEr	2:1	50 °C	0,02 M NaCl
OPTIMIKOE	KN 104	NaEr	2:1	35 °C	0 M NaCl

Taulukoista 16 ja 17 havaitaan geelin lämpötilan vaikuttavan voimakkaasti päällysteen ominaisuuksiin. Vaikutus on kuitenkin ristiriitainen pintaominaisuuksien ja vesihöyryn läpäisevyyksien suhteen. Pintaominaisuuksien kannalta optimilämpötila on 35 °C, kun se vesihöyryn läpäisevyyden kannalta on 50 °C.

Harts- ja rasvahapon suhteella sekä elektrolyyttipitoisuudella on kohtalainen vaikutus geelillä päällystetyn paperin pintaan. Abietaatin ja rasvahapon optimiseossuhde on kaikissa vastetaulukoissa 2:1, mutta elektrolyyttipitoisuuden suhteen optimikokeet eroavat pintaominaisuuksissa ja vesihöyryn läpäisevyyksissä. Suuret H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat ja alhaiset pintaenergiat saavutetaan 0 M suolapitoisuudella, toisin kuin parhaimmat vesihöyryn läpäisevyydet, jotka saadaan 0,02 M NaCl-pitoisuudella.

Pinta-aktiivinen aine vaikuttaa voimakkaasti pintaominaisuuksiin, mutta vesihöyryn läpäisevyyteen sen vaikutus on vähäinen. Kaikissa optimikokeissa pinta-aktiivisena aineena on pitkäketjuinen natriumerusaatti. Korkeimmat H<sub>2</sub>O-kontaktikulmat saavutetaan korkeakationisella ja kaupallisella Raifix 120:llä, kun muissa optimikokeissa parhaimmat tulokset saadaan KN 104 -tärkkelyksellä.

### *11.6.3 Optimikoe*

Taulukossa 17 esitetty lopullinen optimikoe tehtiin mittaustulosten tarkistamiseksi. Optimikokeen H<sub>2</sub>O-kontaktikulmaksi mitattiin 112 ° ja pintaenergiaksi 25,2 mJ/m<sup>2</sup>, joten geelillä päällystetyn paperin pinta on selvästi hydrofobinen. Vesihöyryn läpäisevyydeksi saatiin 47 g/m<sup>2</sup>, joka on hieman korkeampi kuin koesuunnitelman paras arvo. Tämä johtuu siitä, että vesihöyryn läpäisevyyksien optimikokeet eroavat pintaominaisuuksien optimikokeista ja siten myös lopullisesta optimikokeesta. Tarkistuskoe on tehty 35 °C lämpötilassa ja 0 M suolapitoisuudessa, kun vesihöyryn läpäisevyyksien kannalta optimitasot olisivat olleet 50 °C lämpötila ja 0,02 M NaCl-pitoisuus.



## 12 TULOSTEN LUOTETTAVUUS JA VIRHELÄHTEET

Taguchi-menetelmällä tehtyjen kolmen varsinaisen koesuunnitelman tulokset ovat luotettavia ja toistettavissa. Tämä ilmenee lopullisista optimikokeista, jotka tehtiin tulosten tarkistamiseksi. Korkeat  $H_2O$ -kontaktikulmat ja alhainen vesihöyryn läpäisevyys saavutetaan hieman erilaisilla olosuhteilla, minkä vuoksi pintaenergian ja läpäisevyyden optimikokeet usein erosivat toisistaan. Lopullisten optimikokeiden (tarkistuskokeet) tulokset vastasivat hyvin varsinaisissa koesuunnitelmissa saatuja tuloksia, kun otetaan huomioon optimikokeiden erilaisuus.

Tulosten luotettavuutta ja toistettavuutta häirtäsi useiden geelien korkea viskositeetti. Tämä vaikeutti geelien tarttuvuutta ja levittyvyyttä pohjapapereiden pintaan, jolloin muodostui epätasainen päällystekerros. Kontaktikulmien mittaus tehtiin melko pienestä koepalasta ja rinnakkaiskokeiden määrä oli suuri, joten mittaustulokset ovat luotettavia. Vesihöyryn läpäisevyys on voimakkaasti riippuvainen päällystekerroksen tasaisuudesta ja jo pienetkin päällystämättömät kohdat nostavat läpäisevyyttä usealla yksiköllä. Monet geeleillä päällystettyjen papereiden korkeat läpäisevyysarvot ovat juuri tästä syystä liian korkeita.

## 13 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET JA LOPPUPÄÄTELMÄT

### 13.1 Jatkotutkimusehdotuksia

Geelien korkeiden viskositeettien takia niiden levittäminen pohjapapereille oli vaikeaa ja päällystekerroksista muodostui epätasaiset ja laikukkaat. Tämän seurauksena geelien reologian laajempi tutkiminen olisi välttämätöntä päällysteiden kehittämisen kannalta. Lämpötilalla, suolapitoisuudella, liuottimella ja mekaanisella rasituksella oli mahdollista vaikuttaa saatujen tulosten perusteella geelien viskositeetteihin, mutta näiden tekijöiden tarkempi selvittäminen olisi jatkotutkimusten kohde. pH:n säätöä hieman 10:tä alemmak-

si, ei kuitenkaan pH 7:ään asti, kannattaisi myös kokeilla. pH:n vähäinen lasku saattaisi alentaa geelien viskositeetteja hydrofobisuuden kuitenkin kärsimättä.

Harts- ja rasvahappojohdannaisen seos tärkkelysliuoksessa nostaa geelin hydrofobisuuden korkeaksi. Natriumabietaatin ja natriumerusaatin moolisuhteella 2:1 päästiin lähelle tämänhetkisten markkinoilla olevien biohajoavien kalvojen pintaenergia- ja vesihöyryn läpäisevyysominaisuuksia. Lisätutkimuksilla systeemiä olisi mahdollista kehittää edelleen. Tämän diplomityön kokeissa käytettiin melko korkeavaraustiheyksisiä tärkkelyksiä ( $N\text{-}\% = 3,66$  ja  $4,20$ ), joten jatkokokeissa kannattaisi kokeilla alhaisempaa tyyppipitoisuutta. Esimerkiksi esikokeissa todetun  $2,7\%$  optimityypipitoisuuden omaavan tärkkelyksen testaaminen olisi mielenkiintoista.

Vesihöyryn läpäisevyyden optimikoe erosi natriumabietaattikokeissa  $H_2O$ -kontaktikulmien optimikokeesta lämpötilan ja elektrolyyttipitoisuuden suhteen. Näiden tekijöiden tarkempi ja laaja-alaisempi tutkiminen olisi tärkeää päällysteen hydrofobisuuden kehittämiseksi. Natriumerusaattikokeiden  $H_2O$ -kontaktikulmiin poolisella liuottimella oli hydrofobisuutta parantava vaikutus. Liuottimen lisäämistä ja sen vaikutusta eri ominaisuuksiin kannattaisi kokeilla myös natriumabietaattisysteemissä.

## 13.2 Loppupäätelmät

Kokeellisen osan tavoitteena oli muodostaa kationisen tärkkelyksen ja anionisen pintaaktiivisen aineen avulla biohajoava ja mahdollisimman hydrofobinen paperin päällyste. Parhaimmalla yhdistelmällä mitattiin geelillä päällystetyn paperin  $H_2O$ -kontaktikulmaksi  $107^\circ$ , pintaenergiaksi  $26,5 \text{ mJ/m}^2$  ja vesihöyryn läpäisevyydeksi  $35 \text{ g/m}^2\text{d}$ . Päällysteen ominaisuudet ovat lähellä tämänhetkisten kaupallisten biohajoavien kalvojen ominaisuuksia.



Tärkkelys ja pinta-aktiivinen aine muodostivat sekoittuessaan geelin, joka levitettiin pohjapapereiden pintaan sauvapäällystyksellä. Geeleistä mitattiin reologiset ominaisuudet ja päällystetyistä papereista kontaktikulmat ja vesihöyryn läpäisevyys.

Kokeellinen osa aloitettiin esikokeilla, joissa pyrittiin alustavasti selvittämään joidenkin päätekijöiden vaikutus geelien ja geeleillä päällystettyjen papereiden hydrofobisuuteen. Esikokeissa tutkittiin mm. tärkkelyksen varaustiheyden, pinta-aktiivisen aineen ketjunpituuden ja luonteen (rasva- tai hartsihappojohdannainen), geelin varauksen ja pohjapapereiden merkitystä geelipäällysteeseen. Esikokeiden perusteella laadittiin kolme varsinaista koesuunnitelmaa Taguchi-menetelmän avulla. Koesuunnitelmien tulokset analysoitiin Taguchin mallin mukaan keskiarvo- ja S/N-vastetaulukkoja apuna käyttäen.

Alustavassa koesuunnitelmassa tavoitteena oli tutkia tarkemmin esikokeissa havaittuja tekijöiden vaikutuksia. Natriumerusaattikokeiden muuttujiksi valittiin tärkkelys/NaEr - geelien viskositeettia mahdollisesti alentavat tekijät. Poolisen liuottimen ja lämpötilan ohella kolmanneksi tekijäksi valittiin päällystysmenetelmä. Tarkoituksena oli laboratoriomittakaavassa kokeilla 2-osaisen päällistykseen mahdollisuutta. Natriumabietaattikokeissa tutkittiin geelien hydrofobisuutta, kun pinta-aktiivisena aineena käytettiin hartsi- ja rasvahappojohdannaisen sekoitusta.

Geelit olivat luonteeltaan leikkausohenevia ja tiksotrooppisia. Geelien viskositeetteihin vaikutti voimakkaasti käytetty tärkkelys ja pinta-aktiivinen aine. Mitä korkeampi oli tärkkelyksen substituutioaste ja mitä pidempi oli pinta-aktiivisen aineen hiiliketju, sitä suuremmaksi nousi geelin viskositeetti. Korkeat viskositeetit vaikeuttivat geelien levittyvyyttä pohjapapereiden pinnalle, jolloin päällystekerroksista muodostui usein epäyhtenäiset ja laikukkaat. Lämpötilalla, suolapitoisuudella, liuottimella ja mekaanisella rasituksella oli mahdollista alentaa geelien viskositeettia tietyissä rajoissa.

Kaikissa Taguchi-koesuunnitelmissa kontaktikulmien- ja pintaenergian optimikokeet erosivat vesihöyryn läpäisevyyksien optimikokeista. Tähän vaikutti osittain geelien



korkeista viskositeeteista aiheutuva epäyhtenäinen ja laikukas päällystekerros. Vesihöyryn läpäisevyys on voimakkaasti riippuvainen päällystekerroksen tasaisuudesta ja jo pienetkin päällystämättömät kohdat nostavat läpäisevyysarvoa huomattavasti. Kontaktikulmatulokset ovat luotettavampia, koska mittaukset tehdään pienestä koepalasta useiden rinnakkaiskokeiden keskiarvona. Optimikokeiden eroavaisuudet kaikissa koesuunnitelmissa osoittavat kuitenkin, että korkeiden kontaktikulmien ja alhaisen vesihöyryn läpäisevyyden saamiseksi tarvitaan hieman erilaiset olosuhteet. Tehtyjen kokeiden perusteella ei voi vetää selviä johtopäätöksiä tietyistä ominaisuuksista, jotka vaikuttavat tai eivät vaikuta parantavasti erityisesti kontaktikulmiin tai tiiveysominaisuuksiin.

Alustavien Taguchi -kokeiden parhaat tulokset saavutettiin käytettäessä pinta-aktiivisena aineena natriumerusaattia. Tällöin  $\text{H}_2\text{O}$ -kontaktikulmaksi mitattiin noin  $80^\circ$  ja vesihöyryn läpäisevyydeksi noin  $75 \text{ g/m}^2\text{d}$ . Kokeissa tärkkelyksen typpipitoisuudella ja geelin varauksella oli voimakas ja pinta-aktiivisella aineella heikko vaikutus geelipäällysteen hydrofobisuuteen. Matalavaraustiheyksinen tärkkelys ( $\text{N-\%} = 2,7$ ) ja neutraalisti varautunut geeli antoivat optimitulokset sekä pinta- että tiiveysominaisuuksien suhteen. Pinta-aktiivinen aine ja elektrolyyttipitoisuus erosivat optimikokeiden suhteen. Korkeat kontaktikulmat ja alhaiset pintaenergiat saavutettiin pitkäketjuisella, tyydyttyneellä pinta-aktiivisella aineella ja hyvät tiiveysominaisuudet vastaavasti lyhytketjuisella ja tyydyttymättömällä. Kontaktikulmien optimikokeessa suolapitoisuus oli  $0,02 \text{ M}$ , kun se vesihöyryn läpäisevyyden optimikokeessa oli  $0 \text{ M}$ .

Tärkkelys/natriumerusaatti -geelien viskositeetit alenivat liuottimen lisäyksen vaikutuksesta, mutta geelit eivät siitä huolimatta tarttuneet pohjapaperiin. Tästä syystä vesihöyryn läpäisevyydet nousivat korkeiksi, eikä arvoja voi pitää todellisina eikä luotettavina. Geelipäällysteisten papereiden pinta muodostui selvästi hydrofobiseksi, sillä pintaenergioiksi mitattiin noin  $25 \text{ mJ/m}^2$ . Natriumerusaattikokeissa päällystysmenetelmä vaikutti voimakkaasti, poolinen liuotin kohtalaisesti, kun lämpötilalla oli vain heikko vaikutus kontaktikulmiin. Optimikokeissa tekijöiden tasoina olivat  $60^\circ\text{C}$  lämpötila,  $7 \%$  1-butanoli ja geelipäällystys. Vesihöyryn läpäisevyyteen päällystysmenetelmä ja lämpöti-

la vaikuttivat voimakkaasti, kun poolisella liuottimella oli kohtalainen vaikutus. Vesi-höyryn läpäisevyyden optimikokeet erosivat lämpötilan ja liuottimen suhteen kontaktikulmien optikokeista. 40 °C lämpötilalla ja 0 % 1-butanolipitoisuudella saavutettiin paras suoja vesihöyryä vastaan.

Natriumabietaattigeelit levittyivät tasaisesti, jolloin päällystekerroksista muodostui yhtenäiset ja tiiviit. Tuloksissa päästiin jo lähelle tämänhetkisiä biohajoavia kalvoja. A-bietaatilla päällystettyihin papereihin lämpötilalla oli voimakas, kun elektrolyyttipitoisuudella ja hartsi- ja rasvahappojohdannaisen suhteella oli kohtalainen vaikutus. Abietaatin ja erusaatin suhteella 2:1 saatiin parhaat pinta- ja tiiveysominaisuudet. Kontaktikulmien suhteen optimitasot ovat korkeavaraustiheyksinen tärkkelys (N-% = 4,20), 35 °C lämpötila ja 0 M suolapitoisuus. Alhaiset vesihöyryn läpäisevyydet saavutettiin päinvastaisella yhdistelmällä; matalatyyppipitoinen tärkkelys (N-% = 3,66), 50 °C lämpötila ja 0,02 M elektrolyyttipitoisuus.

Natriumabietaattigeelien lupaavat tulokset antavat aiheutta jatkotutkimuksiin. Lisäkokeet edellyttävät geelien reologiaan perehtymistä, koska geelien korkeat viskositeetit vaikeuttavat tasaisen päällystekerroksen syntymistä. Eri olosuhteiden, kuten lämpötilan, suolapitoisuuden, liuottimen, mekaanisen rasituksen ja pH:n vaikutusta olisi tutkittava tarkemmin. Samoilla tekijöillä olisi mahdollista vaikuttaa myös natriumabietaattisysteemin hydrofobisuuteen. Tyyppipitoisuudeltaan 2,7 % tärkkelys, joka esikokeissa antoi parhaat tulokset sekä kontaktikulmissa että vesihöyryn läpäisevyydessä, olisi myös tutkimisen arvoinen.

## LÄHDELUETTELO

1. Reini, J., Biodegradable plastics - Options for the future. Helsinki 1992. TEKES, Raportti 7/1992, Teollisuusraportti. 45 s.
2. Myllymäki, O., Ahvenainen, R., Sipiläinen-Malm, T. & Poutanen, K., Tärkkelys biohajoavien elintarvikepakkausmateriaalien raaka-aineena. Espoo 1993. Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, Kirjallisuuskatsaus 1466, VTT tiedotteita. 61 s.
3. Doane, W.M., Swanson, C.L. & Fanta, G.F., Emerging polymeric materials based on starch. Emerging technologies for materials and chemicals from biomass. Edited by Rowell, R.M., Schultz, T.P. & Narayan, R. American Chemical Society. USA 1992, s. 197-230.
4. Miettinen-Lähde, S., Biopolymeerien kehitysnäkymiä Euroopassa. Helsinki 1993. TEKES, Raportti 5/1993, Teollisuusraportti. 45 s.
5. Ahvenainen, R. & Poutanen, K., Tärkkelyksestä biohajoavia pakkausmateriaaleja elintarvikekäyttöön? Pakkaus 1993:4, s. 14-17.
6. Moore, J.W., Degradable plastics. Mod. Plast. 69(1992)13, s. 58-63.
7. Ollila, M., Biopolymeerit-teknologiaohjelma 1992-1996. Helsinki 1992. TEKES. 15 s.
8. Koponen, J., Pakkausedirektiivi on iso haaste. Uusio Uutiset 1995:1, s. 11.
9. Ekholm, R., VTT testaa kompostikokeilla muovin biohajoavuutta. Tekniikka & Talous 1995:4, s. 13.



10. Itävaara, M. & Vikman, M., An overview of methods for biodegradability testing of biopolymers and packaging materials. J. Environ. Polym. Degradation, in press.
11. Itävaara, M., Venelampi, O. & Karjalainen, S., testing methods for determining the compostability of packaging materials. Proceedings in Biological Waste management "A wasted chance". Bochum, Germany, April 4-6, 1995. in press.
12. Itävaara, M., Application of aquatic and composting methods for biodegradability testing. Biotechnology for marine oil spills and contaminated soils in cold climate. Espoo, Finland, March 14-15, 1995. in press.
13. Ollila, M., Biopolymeeriohjelmassa kehitetään luonnossa hajoavia muoveja. Kemia 20(1993)8, s. 725-727.
14. Ekholm, R., Biomuovi sopii kertakäyttötavaroihin. Tekniikka & Talous 1995:4, s. 12.
15. Ekholm, R., Nestepakkaukset kelpaavat hylsyihin ja kengän sisäpohjiin. Tekniikka & Talous 1994:24, s. 24.
16. Takala, S., Piimäpurkitkin voidaan jo kierrättää. Metsälehti 63(1995)7, s. 9.
17. Kapanen, A., Corenso tekee hylsykartonkia maitopurkeista. Tekniikka & Talous 1995:13, s. 16.
18. Wool, R.P., Starch to plastics: recent advances in biodegradable plastics. 206th ACS National Meeting. Chicago, Aug 22-27, 1993. American Chemical Society, 1993. s. AGFD 126.

44 45

19. Kettula, T., Biodegradable plastics market in Japan. A status report on the on-going and future business and R&D. Office of Industry and Technology. Tokyo, Japan 1993. 61 s.
20. Barnes, P.J., Biodegradable starch-containing plastics polymers. Food, Cosmetics & Drug 1991:11, s. 6.
21. Bionolle - Biodegradable aliphatic polyester. Esite, Showa Highpolymer Co., LTD. 4 s.
22. Katan, L.L., Miscellaneous. Food, Cosmetics and Drug packaging 10(1987)4, s. 14-16.
23. Barnes, P.J., Biodegradable co-polymers. Food, Cosmetics and Drug 1991:8, s. 3.
24. Lauzier, C.A., Monasterios, C.J., Saracovan, I., Marchessault, R.H. & Ramsay, B.A., Film formation and paper coating with poly( $\beta$ -hydroxyalkanoate), a biodegradable latex. Tappi J. 76(1993)5, s. 71-77.
25. Kearney, R.L. & Maurer, H.W., Starch and starch products in paper coating. TAPPI Press, USA 1990, 246 s.
26. Keitaanniemi, O., Kuivalujaliimaus. Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, Julkaisu 65-89 IV, Lisäaineet paperin valmistuksessa. 19 s.
27. Erceg, I.J., Starch in the paper industry. Appita 37(1984)4, s. 319-324.
28. Frilund, L. & Bruun, H., Amfoteerisen tärkkelyslisäyksen vaikutuksesta puupitoisten painopaperien ominaisuuksiin. Pap.Puu 1985:11, s. 609-624.

29. Van Beynum, G.M.A. & Roels, J.A., Starch conversion technology. Marcel Dekker, Inc, USA 1985, 362 s.
30. Krogerus, B., Adsorption of cationic starches in fine paper stock. Recent Developments in Minerals Use by the Paper & Board Industry. Surrey, March 16-17, 1988. PIRA, England, 1988. s. 1-20.
31. Marton, J., The role of surface chemistry in fines-cationic starch interactions. Tappi 1980 Papermakers Conference. Atlanta, Georgia, April 14-16, 1980. Tappi Press, Atlanta, 1980. s. 205-213.
32. Svens, B., Märkäluja ja kuivaluja massaliimaus. Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, Julkaisu 159-81 IX, Lisäaineet paperin ja kartongin valmistuksessa. s. 1-13.
33. Jensen, B.M. & Winters, J.C., Cationic potato starches proven effective as wet end additives. Pulp. Pap. 60(1986)4, s. 83-85.
34. Jokinen, O., Retentiojärjestelmät ja niiden soveltuvuus eri paperilajien valmistukseen. Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, Julkaisu 191-85 VI, Pinta- ja kolloidikemian sovellutukset paperikoneella. s. 1-12.
35. Solarek, D.B., Cationic Starches. Modified starches: Properties and uses. CRC Press. Inc. USA 1986, s. 113-129.
36. Rutenberg, M.W. & Solarek, D., Starch derivatives: Production and uses. Starch. Chemistry and technology, 2. painos. Academic Press, Inc. USA 1984, s. 311-388.



37. Goddard, E.D. & Ananthapadmanabhan, K.P., Interactions of surfactants with polymers and proteins. CRC Press, USA 1993, 427 s.
38. Stenius, P., Kiertoveden kolloidit. Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, Julkaisu 241572-92 IIIb, Suljetut vesikierrot. s. 1-13.
39. Stenius, P., Pinta- ja kolloidikemian perusteet -kurssin opetusmonisteet. Teknillinen korkeakoulu. Espoo 1992.
40. Shaw, D.J., Introduction to colloid and surface chemistry, 4. painos. Butterworth-Heinemann Ltd. Great Britain 1991, 306 s.
41. Hunter, R.J., Introduction to modern colloid science. Oxford University Press, Great Britain 1993, 338 s.
42. Black, W., Surface-active compounds and their role in pigment dispersion. Dispersion of powders in liquids, 2. painos. Toim. G.D. Parfitt. Julk. Applied Science Publishers Ltd. Great Britain 1973, s. 132-174.
43. Palonen, H., Stenius, P. & Ström, G., Surfactant behavior of wood resin components. Svensk Papperstidn. 85(1982)12, s. R93-R99.
44. Nagarajan, R., Thermodynamics of polymer-micelle association. Colloids Surf. 1985:13, s. 1-17.
45. Aveyard, R., Adsorption of surfactants at the solid/liquid interface. Solid/liquid dispersions. Toim. T.F. Tadros. Julk. Academic Press Inc, Great Britain 1987, s. 111-129.

46. Lindman, B., Puyal, M-C., Kamenka, N., Rymdén, R. & Stilbs, P., Micelle formation of anionic and cationic surfactants from Fourier transform hydrogen-1 and lithium-7 nuclear magnetic resonance and tracer self-diffusion studies. *J. Phys. Chem.* 88(1984)21, s. 5048-5057.
47. Gunnarsson, G., Jönsson, B. & Wennerström, H., Surfactant association into micelles. An electrostatic approach. *J. Phys. Chem.* 84(1980)23, s. 3114-3121.
48. Ström, G., Stenius, P., Lindström, M. & Odberg, L., Surface chemical aspects of the behavior of soaps in pulp washing. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 5(1990)1, s. 44-51.
49. Thalberg, K., Lindman, B. & Karlström, G., Phase behavior of system of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: The effect of salt. *J. Phys. Chem.* 95(1991)15, s. 6004-6011.
50. Gilányi, T. & Wolfram, E., Interaction of ionic surfactants with polymers in aqueous solution. *Colloids Surf.* 1981:3, s. 181-198.
51. Dubin, P.L., Thé, S.S., McQuigg, D.W., Chew, C.H. & Gan, L.M., Binding of polyelectrolytes to oppositely charged ionic micelles at critical micelle surface charge densities. *Langmuir* 5(1989)1, s. 89-95.
52. Goddard, E.D. & Leung, P.S., Studies of gel formation, phase behavior and surface tension in mixtures of a hydrophobically modified cationic cellulose polymer and surfactant. *Colloid Surf.* 1992:65, s. 211-219.
53. Leung, P.S. & Goddard, E.D., A study of polycation-anionic surfactant systems. *Colloids Surf.* 1985:13, s. 47-62.

54. Goddard, E.D. & Hannan, R.B., Polymer/surfactant interactions. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 54(1977)12, s. 561-566.
55. Thalberg, K., Lindman, B. & Karlström, G., Phase behavior of systems of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: Influence of surfactant chain length and polyelectrolyte molecular weight. *J. Phys. Chem.* 95(1991)8, s. 3370-3376.
56. Thalberg, K., Lindman, B. & Karlström, G., Phase diagram of a system of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: Tetradecyltrimethylammonium bromide-hyaluronan-water. *J. Phys. Chem.* 94(1990)10, s. 4289-4295.
57. Thalberg, K. & Lindman, B., Gel formation in aqueous systems of a polyanion and a oppositely charged surfactant. *Langmuir* 7(1991)2, s. 277-283.
58. Merta, J. & Stenius, P., Interactions between cationic starch and anionic surfactants. 1. Phase equilibria and surface tensions. *Colloid Polym. Sci.* in press.
59. Thalberg, K. & Lindman, B., Interaction between hyaluronan and cationic surfactants. *J. Phys. Chem.* 93(1989)4, s. 1478-1483.
60. Thalberg, K., Lindman, B. & Bergfeldt, K., Phase behavior of systems of polyacrylate and cationic surfactants. *Langmuir* 7(1991)12, s. 2893-2898.
61. Leung, P.S. & Goddard, E.D., Gels from dilute polymer/surfactant solutions. *Langmuir* 7(1991)3, s. 608-609.
62. Barnes, H.A., Hutton, J.F. & Walters, K., *An introduction to rheology*. Elsevier Science Publishing Company Inc, Netherlands 1989, 199 s.



63. Heritage, A., Getting the most from your bohlin C.S. Rheometer. Bohlin VOR User Manual. Bohlin Reference: GTM-CS-V.1.1. Bohlin Instruments UK Ltd, Great Britain 1992.
64. Hunter, R.J., Rheology of colloid dispersions. Foundations of colloid science. Volume II. Universities Press, Ireland 1989, s. 992-1052.
65. Lehtinen, E., Kosketuskulmien ja pintaenergian mittaus paperista. Lisensiaatin työ. Teknillinen korkeakoulu, puunjalostustekniikan laitos, Espoo 1992, 177 s.
66. Hiemenz, P.C., Principles of colloid and surface chemistry. Marcel Dekker, New York 1977, 516 s.
67. Good, R.J., Surface free energy of solids and liquids: thermodynamics, molecular forces and structure. J. Colloid Interface Sci. 59(1977)3, s. 398-419.
68. Kaelble, D.H., Physical Chemistry of Adhesion. John Wiley and Sons, New York 1971, 507 s.
69. Wu, S., Polymer Interface and Adhesion. Marcel Dekker, New York 1982, 630 s.
70. Karjalainen, E., Tuotteen ja prosessin optimointi koesuunnittelulla. Taguchi-menetelmä. Metalliteollisuuden keskusliitto, Mänttä 1990, 95 s.
71. Bader, H., Bichler, M., Bischoff, R., Drittler, R. & Langowski, H.-C., Flexible Packstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen. Verpack.-Rundsch. 45(1994)12, s. 77-82.

72. Visti, J., Kiinteän aineen pintaenergia ja sen määrittäminen. Helsinki 1981.  
Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, Julkaisu 27-81, Pinta- ja kolloidikemia.  
Peruskäsitteet ja tekniset sovellutukset. 11 s.

## LIITTEET

LIITE 1	Geelinvalmistus
LIITE 2	Geelien neutraalipisteet
LIITE 3	Päällystysmenetelmät
LIITE 4	Päällystemäärät
LIITE 5	Vesihöyryn läpäisevyydet
LIITE 6	Kontaktikulmat ja pintaenergiat
LIITE 7	Alustavien Taguchi -kokeiden keskiarvo- ja S/N-vastetaulukot
LIITE 8	Natriumerusaatti-Taguchi -kokeiden keskiarvo- ja S/N-vastetaulukot
LIITE 9	Natriumabietaatti-Taguchi -kokeiden keskiarvo- ja S/N-vastetaulukot



## GEELINVALMISTUS

Geelinvalmistus aloitettiin kationisen tärkkelyksen keittämisellä tiettyyn sakeuteen. Varsinainen geeli valmistettiin lisäämällä tärkkelysliuokseen anionista pinta-aktiivista ainetta tietty, analysoitu määrä. Geelit valmistettiin pääasiassa huoneenlämpötilassa, paitsi käytettäessä sellaisia pinta-aktiivisia aineita, joiden Krafft-piste on huoneenlämpötilaa korkeampi. Varausten neutraalipisteessä muodostui useimmissa tärkkelys/pinta-aktiivinen aine -seoksissa selvästi kirkkaasta liuoksesta erottuva geeli. Geelien neutraalipisteet (liite 2) määritettiin mobiliteettimittauksilla Coulter Delsa 440 -laitteella. Osa päällystystyksistä suoritettiin varaukseltaan positiivisella tai negatiivisella geelillä, jolloin pinta-aktiivista ainetta on neutraalipisteeseen nähden  $\pm 20$  p-%. Liuosten pH säädettiin 10:een ja geeliliuosten annettiin tasapainottua vähintään vuorokauden ajan. Tiettyä elektrolyyttipitoisuutta käytettäessä suola lisättiin tärkkelysliuokseen ennen pinta-aktiivisen aineen lisäästä.

**GEELIEN NEUTRAALIPISTEET**

Geelien neutraalipisteet on määritetty Coulter Delsa 440 -laitteella. Mittauslämpötiloina on käytetty pinta-aktiivisten aineiden Krafft-pisteiden vaatimia lämpötiloja. Kaliumdodekanoaatti-, natriumoleaatti- ja natriumabietaattigeelit on määritetty huoneenlämpötilassa ja natriumerusaattigeelit 35 °C:ssa. Natriumstearaatti- ja natriumbehenaattigeelien neutraalipisteet on määritetty silmämääräisesti, koska kyseisten pinta-aktiivisten aineiden Krafft-pisteet ovat yli 70 °C ja Coulter Delsa 440 -laitteen maksimilämpötila on 50 °C. Neutraalipisteet on ilmoitettu tärkkelyksen ja pinta-aktiivisen aineen massasuhteena.

*TAULUKKO 2/1. Tärkkelys/kaliumdodekanoaatti -geelien neutraalipisteet.*

Tärkkelys	Massasuhte [tärkkelys: KDoDe]
Raisamyl 150	1 : 0,19
KN 147II	1 : 0,45 *
KN 085	1 : 0,83
KN 104	1 : 1,07
KN 102	1 : 1,12
Raifix 120	1 : 1,6 #

\*) Saostumaa EI muodostu

#) Tilavuussuhde (5 til-% Raifix 120 ja 0,1 M KDoDe)

TAULUKKO 2/2. Tärkkelys/natriummoleaatti -geelien neutraalipisteet.

Tärkkelys	Massasuhde [tärkkelys : NaOl]
Raisamyl 150	1 : 0,08
KN 147II	1 : 0,23
KN 085	1 : 0,63
KN 091	1 : 0,73
KN 104	1 : 0,85
KN 102	1 : 0,89
Raifix 120	1 : 3,1 *
LKAT	1 : 0,6 #
RFIXBU40	1 : 1,3 <sup>a</sup>

\*) Tilavuussuhde (5 til-% Raifix 120 ja 0,04 M NaOl)

#) Tilavuussuhde (1 til-% LKAT ja 0,04 M NaOl)

<sup>a</sup>) Tilavuussuhde (5 til-% RFIXBU40 ja 0,04 M NaOl)

TAULUKKO 2/3. Tärkkelys/natriumstearaatti -geelien neutraalipisteet.

Tärkkelys	Massasuhde [tärkkelys : NaSte]
KN 091	1 : 0,92
KN 104	1 : 1,07

TAULUKKO 2/4. Tärkkelys/natriumerusaatti -geelien neutraalipisteet.

Tärkkelys	Massasuhde [tärkkelys : NaEr]
KN 111	1 : 1,05
KN 091	1 : 1,09
KN 104	1 : 1,37



TAULUKKO 2/5. Tärkkelys/natriumbehenaatti -geelien neutraalipisteet.

Tärkkelys	Massasuhde [tärkkelys : NaBe]
KN 111	1 : 0,53
KN 104	1 : 1,19

TAULUKKO 2/6. Tärkkelys /natriumabietaatti-natriumoleaatti -geelien neutraalipisteet.

Tärkkelys	Moolisuhde [NaAb:NaOl]	Massasuhde [tärkkelys:NaAb:NaOl]
KN 104	1 : 0	1 : 3,12 : 0
KN 104	1 : 1	1 : 0,65 : 0,61
KN 104	1 : 2	1 : 0,38 : 0,71
KN 104	2 : 1	1 : 1,04 : 0,49
KN 104	3 : 1	1 : 1,54 : 0,48
Raifix 120	2 : 1	1 : 0,40 : 1,50 <sup>#</sup>
Raifix 120	3 : 1	1 : 0,50 : 1,25 <sup>#</sup>

<sup>#</sup>) Tilavuussuhde (5 til-% Raifix 120, 0,3 M NaAb ja 0,04 M NaOl)

TAULUKKO 2/7. Tärkkelys/natriumabietaatti-natriumerusaatti -geelien neutraalipisteet.

Tärkkelys	Moolisuhde [NaAb:NaEr]	Massasuhde [tärkkelys:NaAb:NaEr]
KN 104	2 : 1	1 : 1,09 : 0,60
KN 104	3 : 1	1 : 1,48 : 0,55
Raifix 120	2 : 1	1 : 0,46 : 1,38 <sup>#</sup>
Raifix 120	3 : 1	1 : 0,75 : 1,50 <sup>#</sup>

<sup>#</sup>) Tilavuussuhde (5 til-% Raifix 120, 0,3 M NaAb ja 0,05 M NaEr)

## PÄÄLLYSTYSMENETELMÄT

Kaikki päällystykset suoritettiin sauvapäällystyksenä. Useimmiten valmis geeli levitettiin manuaalisesti sauvalla paperille yhdellä sauvanvedolla. Sauvat oli numeroitu 0-4 niiden uraisuuden mukaan ja tässä työssä käytettiin aina sauvaa n:o 2. Päällystetyt paperit kiinnitettiin teipillä pöytään käyristymisen estämiseksi ja kuivattiin lopuksi standardin SCAN-P 2:75 mukaisesti.

Natriumerusaatti-Taguchi -kokeissa yhtenä muuttujana oli päällystysmenetelmä. Näissä kokeissa kokeiltiin 2-osaista päällystystä geelipäällystyksen lisäksi NaEr-geelien korkeiden viskositeettien takia. 2-osaisessa päällystyksessä levitettiin ensin tärkkelysliuos paperille, jonka jälkeen levitettiin mahdollisimman nopeasti natriumerusaattiliuosta tärkkelyskerroksen päälle.

Geelipäällystystä kokeiltiin myös automaattisella EnduPap-sauvapäällystyslaitteella laboratoriomittakaavassa. EnduPapin sauvoista käytettiin uraisuudeltaan n:oa 3 (sauvat numeroitu 1-3). Päällystyksen jälkeen jännitetty paperi joutui välittömästi uuniin, jossa sitä kuivattiin 3 min ajan 225 °C:ssa.

**PÄÄLLYSTEMÄÄRÄT**

Geelillä päällystettyjen papereiden päällystemäärät on laskettu standardin SCAN-G 2:63 mukaan. Päällystemäärille on laskettu 95 % luottamusvälit. Luottamusvälit kuvaavat päällystekerroksen tasaisuutta ja antavat käsityksen geelin levittyvyydestä paperin pinnalle. Päällystemäärät on taulukoitu kuivaksi laskettuina.

*TAULUKKO 4/1. Pelkällä tärkkelyksellä päällystettyjen papereiden päällystemäärät.*

Tärkkelys	Pohjapaperi	Päällystemäärä [g/m <sup>2</sup> ]
Raisamyl 150	BLMF	1,8 ± 0,7
	AdCote	0,6 ± 0,4
KN 147II	BLMF	2,9 ± 0,8
	AdCote	1,5 ± 0,8
KN 085	BLMF	3,0 ± 1,6
	AdCote	2,9 ± 3,7
KN 104	BLMF	2,9 ± 2,1
	AdCote	3,2 ± 1,7



TAULUKKO 4/2. Tärkkelys/kaliumdodekanoaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden päällystemäärät.

Geeli	Pohjapaperi	Päällystemäärä [g/m <sup>2</sup> ]
Raisamyl 150 / KDoDe	BLMF	2,4 ± 4,9
	AdCote	2,3 ± 3,4
	BLMFxZ	2,7 ± 3,1
	BLCL	2,8 ± 4,2
KN 085 / KDoDe	BLMF	8,9 ± 4,0
	AdCote	5,2 ± 2,9
	BLMFxZ	6,1 ± 12,1
	BLCL	9,0 ± 20,0
KN 102 / KDoDe	BLMF	7,7 ± 7,1
	AdCote	6,9 ± 1,2
	BLCL	7,9 ± 1,0
Raifix 120 / KDoDe	BLMF	15,8 ± 30,6
	AdCote	13,6 ± 6,9
	BLCL	15,7 ± 2,8

TAULUKKO 4/3. Tärkkelys/natriumoleaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden päällystemäärät.

Geeli	Pohjapaperi	Päällystemäärä [g/m <sup>2</sup> ]
Raisamyl 150/NaOl	BLMF	3,5 ± 1,3
KN 147II / NaOl	BLMF	8,0 ± 3,6
	AdCote	6,0 ± 0,8
	BLCL	9,7 ± 0,6
	BLUG	6,3 ± 0,1
KN 085 / NaOl	BLMF	26,1 ± 1,1
	AdCote	19,9 ± 5,5
	BLMFxZ	19,8 ± 7,11
	BLCL	24,8 ± 34,1
	BLUG	21,8 ± 43,2
Positiivinen [KN 085 / NaOl]	BLMF	8,9 ± 3,5
	AdCote	5,1 ± 2,1
Negatiivinen [KN 085 / NaOl]	BLMF	14,4 ± 3,7
	AdCote	9,1 ± 2,9
KN 091 / NaOl	AdCote	10,7 ± 5,2
KN 104 / NaOl	BLMF	30,9 ± 6,5
	AdCote	23,5 ± 0,9
KN 102 / NaOl	BLMF	43,9 ± 35,7
	AdCote	63,7 ± 39,6
	BLMFxZ	43,6 ± 33,8
Raifix 120 / NaOl	BLMF	49,0 ± 41,8
RFIXBU40 / NaOl	AdCote	37,3 ± 5,6

TAULUKKO 4/4. KN 104-tärkkelys/natriumabietaatti-natriumoleaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden päällystemäärät.

Moolisuhde [NaAb:NaOl]	Päällystemäärä [g/m <sup>2</sup> ]
1 : 0	11,3 ± 0,6
1 : 1	22,4 ± 1,6
1 : 2	21,1 ± 1,2
2 : 1	12,0 ± 1,6
3 : 1	12,3 ± 1,7

TAULUKKO 4/5. Automaattisella EnduPapilla päällystettyjen papereiden päällystemäärät.

Geeli	Pohjapaperi	Päällystemäärä [g/m <sup>2</sup> ]
Raisamyl 150 / KDoDe	BLMF	2,9 ± 1,1
	AdCote	1,6 ± 1,2
KN 085 / KDoDe	BLMF	15,7 ± 1,7
	AdCote	15,8 ± 2,6
KN 104 / KDoDe	BLMF	20,7 ± 2,8
	AdCote	19,5 ± 9,6
Raisamyl 150/NaOl	BLMF	4,3 ± 2,9
	AdCote	2,6 ± 3,2
KN 147II / NaOl	BLMF	9,9 ± 2,3
	AdCote	10,4 ± 4,3



TAULUKKO 4/6. Alustavien Tagughi -kokeiden päällystemäärät.

Koenumero	Päällystemäärä [g/m <sup>2</sup> ]
Koe 1	12,5 ± 1,7
Koe 2	8,3 ± 1,0
Koe 3	8,5 ± 1,0
Koe 4	16,9 ± 1,8
Koe 5	53,4 ± 7,7
Koe 6	17,7 ± 8,0
Koe 7	18,8 ± 0,8
Koe 8	26,7 ± 2,1
Koe 9	23,6 ± 2,9
Koe 10	39,1 ± 9,8
Koe 11	30,8 ± 16,8
Koe 12	6,1 ± 2,0

TAULUKKO 4/7. Natriumerusaatti-Taguchi -kokeiden päällystemäärät.

Koenumero	Päällystemäärä [g/m <sup>2</sup> ]
Koe 1	31,3 ± 2,5
Koe 2	2,4 ± 0,5
Koe 3	4,2 ± 0,7
Koe 4	3,1 ± 1,0
Koe 5	3,4 ± 2,3
Koe 6	12,7 ± 1,3
Koe 7	2,7 ± 0,3
Koe 8	5,0 ± 1,8
Koe9	4,3 ± 4,3

*TAULUKKO 4/8. Natriumabietaatti-Taguchi -kokeiden päällystemäärät.*

Koenumero	Päällystemäärä [g/m <sup>2</sup> ]
Koe 1	14,4 ± 0,2
Koe 2	16,1 ± 3,2
Koe 3	29,5 ± 7,5
Koe 4	13,4 ± 1,1
Koe 5	25,8 ± 1,5
Koe 6	19,5 ± 1,2
Koe 7	52,5 ± 7,0
Koe 8	23,3 ± 2,5

*TAULUKKO 4/9. Taguchi-optimikokeiden päällystemäärät.*

Koe	Päällystemäärä [g/m <sup>2</sup> ]
Alustava-Taguchi	2,7 ± 2,3
Natriumerusaatti- Taguchi	32,5 ± 3,3
Natriumabietaatti- Taguchi	39,0 ± 0,1

**VESIHÖYRYN LÄPÄISEVYYDET**

*TAULUKKO 5/1. Pelkällä tärkkelyksellä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet.*

Tärkkelys	Pohjapaperi	Vesihöyryn läpäisevyys [g/m <sup>2</sup> d]
Raisamyl 150	BLMF	610 ± 25
KN 147 II	BLMF	450 ± 52
KN 085	BLMF	530 ± 52
KN 104	BLMF	530 ± 43

*TAULUKKO 5/2. Tärkkelys/kaliumdodekanoaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet.*

Geeli	Pohjapaperi	Vesihöyryn läpäisevyys [g/m <sup>2</sup> d]
Raisamyl 150 / KDoDe	BLMF	530 ± 140
	AdCote	590 ± 50
KN 085 / KDoDe	BLMF	290 ± 110
	AdCote	320 ± 65
Raifix 120 / KDoDe	BLMF	260 ± 73
	AdCote	280 ± 26



TAULUKKO 5/3. Tärkkelys/natriumoleaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet.

Geeli	Pohjapaperi	Vesihöyryn läpäisevyys [g/m <sup>2</sup> d]
Raisamyl 150/NaOl	BLMF	550 ± 47
KN 147II / NaOl	BLMF	520 ± 170
	AdCote	440 ± 71
	BLCL	470 ± 120
	BLUG	390 ± 96
KN 085 / NaOl	BLMF	140 ± 19
	AdCote	160 ± 56
	BLCL	150 ± 130
	BLUG	150 ± 110
Positiivinen [KN 085 / NaOl]	BLMF	280 ± 89
	AdCote	360 ± 140
Negatiivinen [KN 085 / NaOl]	BLMF	220 ± 11
	AdCote	270 ± 72
KN 104 / NaOl	BLMF	170 ± 25
	AdCote	180 ± 6
KN 102 / NaOl	BLMF	140 ± 34
	AdCote	130 ± 16
	BLMFxZ	130 ± 27
RFIXBU40 / NaOl	AdCote	130 ± 54

*TAULUKKO 5/4. KN 104-tärkkelys/natriumabietaatti-natriumoleaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet.*

Moolisuhde [NaAb:NaOl]	Vesihöyryn läpäisevyys [g/m <sup>2</sup> d]
1 : 0	330 ± 130
1 : 1	100 ± 18
1 : 2	160 ± 7
2 : 1	97 ± 18
3 : 1	86 ± 2

*TAULUKKO 5/5. Automaattisella EnduPapilla päällystettyjen papereiden vesihöyryn läpäisevyydet.*

Geeli	Pohjapaperi	Vesihöyryn läpäisevyys [g/m <sup>2</sup> d]
Raisamyl 150 / KDoDe	BLMF	460 ± 15
	AdCote	440 ± 78
KN 085 / KDoDe	BLMF	180 ± 30
	AdCote	200 ± 41
KN 104 / KDoDe	BLMF	180 ± 55
	AdCote	210 ± 41
Raisamyl 150 / NaOl	BLMF	570 ± 10
	AdCote	540 ± 27
KN 147 II / NaOl	BLMF	470 ± 140
	AdCote	500 ± 31

*TAULUKKO 5/6. Alustavien Taguchi -kokeiden vesihöyryn läpäisevyydet.*

Koenumero	Vesihöyryn läpäisevyys [g/m <sup>2</sup> d]
Koe 1	160 ± 40
Koe 2	270 ± 38
Koe 3	250 ± 92
Koe 4	160 ± 67
Koe 5	77 ± 12
Koe 6	75 ± 16
Koe 7	100 ± 6
Koe 8	190 ± 15
Koe 9	180 ± 24
Koe 10	170 ± 18
Koe 11	340 ± 290
Koe 12	370 ± 260

*TAULUKKO 5/7. Natriumerusaatti-Taguchi -kokeiden vesihöyryn läpäisevyydet.*

Koenumero	Vesihöyryn läpäisevyys [g/m <sup>2</sup> d]
Koe 1	410 ± 140
Koe 2	580 ± 53
Koe 3	570 ± 21
Koe 4	610 ± 74
Koe 5	670 ± 80
Koe 6	500 ± 72
Koe 7	610 ± 96
Koe 8	650 ± 130
Koe9	610 ± 53



TAULUKKO 5/8. Natriumabietaatti-Taguchi -kokeiden vesihöyryn läpäisevyydet.

Koenumero	Vesihöyryn läpäisevyys [g/m <sup>2</sup> d]
Koe 1	84 ± 7
Koe 2	60 ± 21
Koe 3	35 ± 9
Koe 4	76 ± 16
Koe 5	76 ± 4
Koe 6	86 ± 6
Koe 7	71 ± 7
Koe 8	110 ± 33

TAULUKKO 5/9.Taguchi-optimikokeiden vesihöyryn läpäisevyydet.

Koe	Vesihöyryn läpäisevyys [g/m <sup>2</sup> d]
Alustava-Taguchi	640 ± 45
Natriumerusaatti-Taguchi	260 ± 22
Natriumabietaatti-Taguchi	46 ± 3

**KONTAKTIKULMAT JA PINTAENERGIAT***TAULUKKO 6/1. Pelkällä tärkkelyksellä päällystettyjen papereiden kontaktikulmat ja pintaenergiat.*

Tärkkelys	Pohjapaperi	H <sub>2</sub> O-kulma [°]	TBE-kulma [°]	Pintaenergia [mJ/m <sup>2</sup> ]
Raisamyl 150	BLMF	82,4 ± 1,0	24,1 ± 1,0	45,7
	AdCote	62,6 ± 0,9	23,4 ± 0,8	51,3
KN 147 II	BLMF	78,7 ± 1,6	22,2 ± 1,4	46,6
	AdCote	53,2 ± 0,6	23,6 ± 1,3	54,4
KN 085	BLMF	37,1 ± 0,5	21,4 ± 1,1	63,0
	AdCote	33,4 ± 0,3	25,8 ± 0,9	64,3
KN 104	BLMF	40,7 ± 0,8	30,1 ± 0,7	59,8
	AdCote	33,4 ± 0,3	26,6 ± 1,0	64,2

*TAULUKKO 6/2. Tärkkelys/kaliumdodekanoaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden kontaktikulmat ja pintaenergiat.*

Geeli	Pohjapaperi	H <sub>2</sub> O-kulma [°]	TBE-kulma [°]	Pintaenergia [mJ/m <sup>2</sup> ]
Raisamyl 150 / KDoDe	BLMF	101,6 ± 0,8	32,5 ± 1,2	44,6
	AdCote	78,5 ± 1,1	34,4 ± 0,6	42,2
	BLCL	86,0 ± 1,6	32,1 ± 11,0	42,4
KN 085 / KDoDe	BLMF	64,9 ± 1,7	66,7 ± 1,2	37,8
	AdCote	67,3 ± 0,6	61,2 ± 0,9	37,3
	BLCL	63,2 ± 0,4	65,3 ± 0,7	39,3
KN 102 / KDoDe	BLMF	60,6 ± 0,7	69,9 ± 0,3	40,7
	AdCote	54,1 ± 1,8	68,3 ± 0,6	45,8
	BLCL	57,0 ± 0,4	69,0 ± 0,4	43,5
Raifix 120 / KDoDe	BLMF	50,7 ± 0,9	70,4 ± 0,5	48,6
	AdCote	44,2 ± 1,1	67,0 ± 0,4	53,8
	BLCL	48,3 ± 0,4	75,4 ± 0,6	51,0

TAULUKKO 6/3. Tärkkelys/natriumoleaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden kontaktikulmat ja pintaenergiat.

Geeli	Pohjapaperi	H <sub>2</sub> O-kulma [°]	TBE-kulma [°]	Pintaenergia [mJ/m <sup>2</sup> ]
Raisamyl 150 / NaOl	BLMF	87,9 ± 2,9	27,8 ± 1,3	44,2
KN 147 II / NaOl	BLMF	57,9 ± 0,6	42,2 ± 0,9	47,6
	AdCote	56,6 ± 0,6	42,9 ± 1,0	48,2
	BLCL	59,3 ± 0,5	35,9 ± 0,8	48,5
	BLUG	62,0 ± 0,9	37,3 ± 1,0	46,8
KN 085 / NaOl	BLMF	98,5 ± 0,5	47,3 ± 0,6	35,4
	AdCote	99,7 ± 0,4	49,3 ± 0,7	34,5
	BLMFxZ	98,5 ± 1,2	47,3 ± 1,4	35,4
	BLCL	99,4 ± 0,8	48,6 ± 1,0	34,8
	BLUG	102,3 ± 0,4	47,4 ± 0,9	36,0
Positiivinen [KN085/NaOl]	BLMF	68,7 ± 0,5	49,8 ± 0,5	39,8
	AdCote	67,8 ± 1,2	47,3 ± 0,3	41,0
Negatiivinen [KN085/NaOl]	BLMF	78,2 ± 3,6	53,3 ± 0,8	36,1
	AdCote	81,7 ± 1,8	47,2 ± 0,8	39,3
KN 104 / NaOl	BLMF	65,1 ± 1,0	53,4 ± 1,0	40,6
	AdCote	71,8 ± 0,8	55,1 ± 0,6	37,1
KN 102 / NaOl	BLMF	50,2 ± 2,4	56,4 ± 0,4	49,7
	AdCote	50,3 ± 0,7	55,5 ± 0,7	49,8
	BLMFxZ	46,5 ± 1,8	57,8 ± 0,5	52,2
Raifix 120 / NaOl	BLMF	60,8 ± 0,6	50,2 ± 0,9	43,9
RFIXBU40 / NaOl	AdCote	29,9 ± 0,5	64,8 ± 0,3	64,0



TAULUKKO 6/4. KN 104-tärkkelys/natriumabietaatti-natriumoleaatti -geeleillä päällystettyjen papereiden kontaktikulmat ja pintaenergiat.

Moolisuhde [NaAb:NaOl]	H <sub>2</sub> O-kontak- tikulma [°]	TBE-kontak- tikulma [°]	Pintaenergia [mJ/m <sup>2</sup> ]
1:0	38,7 ± 1,3	35,5 ± 0,4	59,9
1:1	62,4 ± 1,4	48,8 ± 0,7	43,2
1:2	41,2 ± 0,5	59,8 ± 0,4	55,9
2:1	104,8 ± 0,3	61,4 ± 0,6	27,6
3:1	65,2 ± 1,2	49,3 ± 0,8	41,7

TAULUKKO 6/5. Automaattisella EnduPapilla päällystettyjen papereiden kontaktikulmat ja pintaenergiat.

Geeli	Pohjapaperi	H <sub>2</sub> O-kontak- tikulma [°]	TBE-kontak- tikulma [°]	Pintaenergia [mJ/m <sup>2</sup> ]
Raisamyl 150 / KDoDe	BLMF	92,0 ± 1,6	30,8 ± 1,1	43,3
	AdCote	62,9 ± 0,9	28,3 ± 0,5	48,9
KN 085 / KDoDe	BLMF	45,1 ± 0,6	66,0 ± 0,4	53,0
	AdCote	41,2 ± 0,6	67,7 ± 0,5	56,0
KN 104 / KDoDe	BLMF	64,5 ± 1,2	65,0 ± 0,5	38,4
	AdCote	54,9 ± 2,1	65,1 ± 0,6	45,4
Raisamyl 150 / NaOl	BLMF	105,6 ± 0,9	22,4 ± 0,7	51,5
	AdCote	65,7 ± 1,1	38,1 ± 0,9	45,1
KN 147 II / NaOl	BLMF	54,7 ± 0,6	36,7 ± 0,7	50,7
	AdCote	49,4 ± 0,6	38,2 ± 0,7	53,4

TAULUKKO 6/6. Alustavien Taguchi -kokeiden kontaktikulmat ja pintaenergiat.

Koenumero	H <sub>2</sub> O-kulma [°]	TBE-kulma [°]	Pintaenergia [mJ/m <sup>2</sup> ]
Koe 1	84,4 ± 0,8	68,9 ± 0,3	26,5
Koe 2	45,4 ± 0,9	60,4 ± 0,5	52,8
Koe 3	84,9 ± 1,7	69,1 ± 0,3	26,2
Koe 4	57,8 ± 1,2	60,4 ± 0,7	43,8
Koe 5	79,4 ± 0,6	65,8 ± 0,3	29,7
Koe 6	77,6 ± 0,6	60,7 ± 0,8	32,4
Koe 7	77,6 ± 0,7	68,3 ± 0,3	29,8
Koe 8	47,7 ± 1,2	61,1 ± 0,6	51,1
Koe 9	39,4 ± 0,9	64,9 ± 0,5	57,5
Koe 10	46,6 ± 0,7	53,2 ± 0,9	52,5
Koe 11	82,3 ± 0,9	72,8 ± 0,5	26,3
Koe 12	47,7 ± 1,2	57,4 ± 1,11	51,4

TAULUKKO 6/7. Natriumerusaatti-Taguchi -kokeiden kontaktikulmat ja pintaenergiat.

Koenumero	H <sub>2</sub> O-kulma [°]	TBE-kulma [°]	Pintaenergia [mJ/m <sup>2</sup> ]
Koe 1	89,3 ± 1,2	72,5 ± 2,0	23,5
Koe 2	59,8 ± 0,9	67,5 ± 1,0	41,6
Koe 3	81,6 ± 1,1	74,5 ± 1,2	26,1
Koe 4	55,9 ± 1,0	65,7 ± 1,2	44,6
Koe 5	72,8 ± 1,2	73,0 ± 0,8	31,5
Koe 6	92,2 ± 2,1	77,2 ± 1,9	20,9
Koe 7	67,8 ± 0,7	69,2 ± 0,9	35,5
Koe 8	97,2 ± 1,5	63,7 ± 1,9	26,3
Koe 9	69,8 ± 1,4	68,9 ± 0,8	34,3

*TAULUKKO 6/8. Natriumabietaatti-Taguchi -kokeiden kontaktikulmat ja pintaenergiat.*

Koenumero	H <sub>2</sub> O-kulma [°]	TBE-kulma [°]	Pintaenergia [mJ/m <sup>2</sup> ]
Koe 1	104,6 ± 0,6	63,3 ± 0,8	26,3
Koe 2	65,3 ± 1,0	47,0 ± 0,5	42,3
Koe 3	106,8 ± 0,7	63,6 ± 0,6	26,5
Koe 4	107,4 ± 0,7	65,7 ± 0,7	25,2
Koe 5	107,0 ± 0,5	56,6 ± 0,9	31,1
Koe 6	104,3 ± 0,6	52,7 ± 0,3	33,1
Koe 7	93,5 ± 1,7	52,0 ± 1,4	32,4
Koe 8	107,1 ± 0,7	61,3 ± 1,1	28,0

*TAULUKKO 6/9. Taguchi-optimikokeiden kontaktikulmat ja pintaenergiat.*

Koe	H <sub>2</sub> O-kulma [°]	TBE-kulma [°]	Pintaenergia [mJ/m <sup>2</sup> ]
Alustava -Taguchi	74,7 ± 2,9	70,9 ± 1,2	31,0
Natriumerusaatti -Taguchi	112,2 ± 1,0	67,0 ± 0,9	25,2
Natriumabietaatti -Taguchi	91,8 ± 1,4	81,3 ± 0,9	19,8



ALUSTAVAN-TAGUCHI -KOKKEEN KESKIJARVO- JA S/N- VASTETAULUKOT

TAULUKKO 7/1. Keskiarvovastetaulukko vesihöyryn läpäisevyydelle.

	Tärkk.va- raustiheys	PAA:n ketjunpit	PAA:n 2-sidos	Geelin varaus	Elektro- lyyttipit
Taso 1	165,3	177,4	225,0	170,3	176,8
Taso 2	236,4	224,3	176,8	231,4	224,9
Ero= taso1-taso2	71,1	46,9	48,3	61,1	48,1
Vaikutus	1	5	3	2	4
Optimikoe	matala	lyhyt	on	neutraali	0 M

TAULUKKO 7/2. S/N-vastetaulukko vesihöyryn läpäisevyydelle.

	Tärkk.va- raustiheys	PAA:n ketjunpit	PAA:n 2-sidos	Geelin varaus	Elektro- lyyttipit
Taso 1	-43,5	-44,7	-46,4	-43,9	-44,5
Taso 2	.46,8	-45,6	-43,9	-46,4	-45,8
Ero= taso1-taso2	3,2	0,9	2,4	2,5	1,4
Vaikutus	1	5	3	2	4
Optimikoe	matala	lyhyt	on	neutraali	0 M

TAULUKKO 7/3. Keskiarvovastetaulukko H<sub>2</sub>O-kontaktikulmille.

	Tärkk.va- raustiheys	PAA:n ketjunpit	PAA:n 2-sidos	Geelin varaus	Elektro- lyyttipit
Taso 1	71,4	63,8	66,3	71,3	59,0
Taso 2	56,9	64,4	61,9	56,9	69,2
Ero= taso1-taso2	14,5	0,7	4,4	14,4	10,2
Vaikutus	1	5	4	2	3
Optimikoe	matala	pitkä	ei	neutraali	0,02 M

TAULUKKO 7/4. S/N-vastetaulukko H<sub>2</sub>O-kontaktikulmille.

	Tärkk.va- raustiheys	PAA:n ketjunpit	PAA:n 2-sidos	Geelin varaus	Elektro- lyyttipit
Taso 1	36,8	35,7	36,1	36,9	35,1
Taso 2	34,8	35,9	35,5	34,7	36,5
Ero= taso1-taso2	2,1	0,3	0,7	2,2	1,5
Vaikutus	2	5	4	1	3
Optimikoe	matala	pitkä	ei	neutraali	0,02 M

TAULUKKO 7/5. Keskiarvovastetaulukko pintaenergialle.

	Tärkk.va- raustiheys	PAA:n ketjunpit	PAA:n 2-sidos	Geelin varaus	Elektro- lyyttipit
Taso 1	35,5	40,3	38,6	34,7	43,9
Taso 2	44,8	39,9	41,6	45,5	36,3
Ero= taso1-taso2	9,3	0,4	3,1	10,8	7,7
Vaikutus	2	5	4	1	3
Optimikoe	matala	pitkä	ei	neutraali	0,02 M

TAULUKKO 7/6. S/N-vastetaulukko pintaenergialle.

	Tärkk.va- raustiheys	PAA:n ketjunpit	PAA:n 2-sidos	Geelin varaus	Elektro- lyyttipit
Taso 1	-30,7	-31,7	-31,3	-30,5	-32,6
Taso 2	-32,7	-311,6	-32,0	-32,8	-30,7
Ero= taso1-taso2	2,0	0,1	0,7	2,3	1,8
Vaikutus	2	5	4	1	3
Optimikoe	matala	pitkä	ei	neutraali	0,02 M

NATRIUMERUSAATTI-TAGUCHI -KOKEIDEN KESKIJARVO- JA S/N-VASTETAULUKOT

TAULUKKO 8/1. Keskiarvovastetaulukko vesihöyryn läpäisevyydelle.

	Lämpötila	Poolinen liuotin	Päällystysmenetelmä
Taso 1	517,2	542,36	519,5
Taso 2	594,0	630,6	597,9
Taso 3	621,6	559,9	615,5
Ero= suurin-pienin taso	104,3	88,2	96,0
Vaikutus	1	3	2
Optimikoe	40 °C	0 % butanoli	geelipääll.

TAULUKKO 8/2. S/N-vastetaulukko vesihöyryn läpäisevyydelle.

	Lämpötila	Poolinen liuotin	Päällystysmenetelmä
Taso 1	-54,4	-54,8	-54,5
Taso 2	-55,5	-56,0	-55,5
Taso 3	-55,9	-55,0	-55,8
Ero= suurin-pienin taso	1,5	1,2	1,3
Vaikutus	1	3	2
Optimikoe	40 °C	0 % butanoli	geelipääll.

TAULUKKO 8/3. Keskiarvovastetaulukko H<sub>2</sub>O-kontaktikulmille.

	Lämpötila	Poolinen liuotin	Päällystysmenetelmä
Taso 1	76,9	71,0	92,9
Taso 2	73,6	76,6	61,8
Taso 3	78,3	81,2	74,1
Ero= suurin-pienin taso	4,6	10,2	31,1
Vaikutus	3	2	1
Optimikoe	60 °C	7 % butanoli	geelipääll.



TAULUKKO 8/4. S/N-vastetaulukko H<sub>2</sub>O-kontaktikulmille.

	Lämpötila	Poolinen liuotin	Päällystysmenetelmä
Taso 1	37,3	36,6	39,4
Taso 2	36,8	37,2	35,7
Taso 3	37,5	38,0	37,3
Ero= suurin-pienin taso	0,7	1,5	3,6
Vaikutus	3	2	1
Optimikoe	60 °C	7 % butanoli	geelipääll.

TAULUKKO 8/5. Keskiarvovastetaulukko pintaenergialle.

	Lämpötila	Poolinen liuotin	Päällystysmenetelmä
Taso 1	30,4	34,5	23,6
Taso 2	32,4	33,1	40,1
Taso 3	32,0	27,1	31,1
Ero= suurin-pienin taso	2,0	7,4	16,6
Vaikutus	3	2	1
Optimikoe	40 °C	7 % butanoli	geelipääll.

TAULUKKO 8/6. S/N-vastetaulukko pintaenergialle.

	Lämpötila	Poolinen liuotin	Päällystysmenetelmä
Taso 1	-30,0	-31,0	-27,5
Taso 2	-30,6	-30,6	-32,1
Taso 3	-30,2	-28,8	-29,9
Ero= suurin-pienin taso	0,6	2,2	4,6
Vaikutus	3	2	1
Optimikoe	40 °C	7 % butanoli	geelipääll.

# **NATRIUMABIETAATTI-TAGUCHI -KOKKEIDEN KESKIARVO- JA S/N-VASTETAULUKOT**

*TAULUKKO 9/1. Keskiarvovastetaulukko vesihöyryn läpäisevyydelle.*

	Tärkke- lys	PAA	NaAb: PAA	Lämpö- tila	Elektrol. pitoisuus
Taso 1	63,6	76,6	66,6	85,6	79,3
Taso 2	85,0	72,1	82,0	63,0	69,4
Ero= taso1-taso2	21,4	4,5	15,4	22,6	9,9
Vaikutus	2	5	3	1	4
Optimikoe	KN 104	NaEr	2:1	50 °C	0,02 M

*TAULUKKO 9/2. S/N-vastetaulukko vesihöyryn läpäisevyydelle.*

	Tärkke- lys	PAA	NaAb: PAA	Lämpö- tila	Elektrol. pitoisuus
Taso 1	-36,4	-37,8	-36,8	-38,7	-38,0
Taso 2	-38,7	-37,7	-38,5	-36,4	-37,4
Ero= taso1-taso2	2,3	0,1	1,7	2,4	0,6
Vaikutus	2	5	3	1	4
Optimikoe	KN 104	NaEr	2:1	50 °C	0,02 M

*TAULUKKO 9/3. Keskiarvovastetaulukko H<sub>2</sub>O-kontaktikulmille.*

	Tärkke- lys	PAA	NaAb: PAA	Lämpö- tila	Elektrol. pitoisuus
Taso 1	96,0	95,3	103,0	106,5	102,4
Taso 2	103,0	103,7	96,0	92,5	96,6
Ero= taso1-taso2	6,9	8,4	7,0	14,0	5,9
Vaikutus	4	2	3	1	5
Optimikoe	Raifix120	NaEr	2:1	35 °C	0 M

TAULUKKO 9/4. S/N-vastetaulukko H<sub>2</sub>O-kontaktikulmille.

	Tärkke- lys	PAA	NaAb: PAA	Lämpö- tila	Elektrol. pitoisuus
Taso 1	39,0	39,0	40,2	40,6	40,2
Taso 2	40,2	40,3	39,0	38,8	39,1
Ero= taso1-taso2	1,2	1,3	1,2	1,8	1,1
Vaikutus	3	2	3	11	5
Optimikoe	Raifix120	NaEr	2:1	35 °C	0 M

TAULUKKO 9/5. Keskiarvovastetaulukko pintaenergialle.

	Tärkke- lys	PAA	NaAb: PAA	Lämpö- tila	Elektrol. pitoisuus
Taso 1	30,1	33,2	29,1	27,6	29,3
Taso 2	31,1	28,0	32,1	33,6	32,0
Ero= taso1-taso2	1,1	5,2	3,1	5,9	2,7
Vaikutus	5	2	3	1	4
Optimikoe	KN 104	NaEr	2:1	35 °C	0 M

TAULUKKO 9/6. S/N-vastetaulukko pintaenergialle.

	Tärkke- lys	PAA	NaAb: PAA	Lämpö- tila	Elektrol. pitoisuus
Taso 1	-29,8	-30,6	-29,3	-28,9	-29,4
Taso 2	-29,9	-29,0	-30,3	-30,6	-30,3
Ero= taso1-taso2	0,1	1,6	1,0	1,8	0,9
Vaikutus	5	2	3	1	4
Optimikoe	KN 104	NaEr	2:1	35 °C	0 M



LUKOSÄHKE

TEKNILLINEN KORKEAKOULU  
Puunjalostustekniikan laitos  
Kirjasto  
Vuorimiehentie 1  
02150 Espoo